

SÉRIE A, N° 1386

N° D'ORDRE :

2251

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Trajan D. GHEORGHIU**

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR L'EMPLOI DES CELLULES PHOTO-ÉLECTRIQUES A GAZ DANS LES MESURES PHOTO-MÉTRIQUES. APPLICATIONS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 FEB 1933 1933 devant la Commission d'examen

|                     |                 |
|---------------------|-----------------|
| MM. A. COTTON ..... | Président.      |
| H. MOUTON .....     | } Examinateurs. |
| E. DARMOIS .....    |                 |

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933



SÉRIE A, N° 1386

N° D'ORDRE :

2251

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Trajan D. GHEORGHIOU**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR L'EMPLOI DES CELLULES PHOTO-ÉLECTRIQUES A GAZ DANS LES MESURES PHOTO-MÉTRIQUES. APPLICATIONS.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1933 devant la Commission d'examen

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| MM. A. COTTON ..... | <i>Président.</i>    |
| H. MOUTON .....     | } <i>Examineurs.</i> |
| E. DARMOIS .....    |                      |

---

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyen honoraire*.... M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires*. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.  
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.  
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.  
A. LEDUC. A. DEREIMS.

|                          |                               |                                           |
|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|
|                          | E. GOURSAT.....               | Analyse supérieure et algèbre supér.      |
|                          | P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.                |
|                          | F. WALLERANT...               | Minéralogie.                              |
|                          | P. PAINLEVÉ.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.     |
|                          | M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés)  |
|                          | EMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
|                          | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                 |
|                          | M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                     |
|                          | E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                     |
|                          | GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                        |
|                          | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                          |
|                          | L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                     |
|                          | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.       |
|                          | G. URBAIN.....                | Chimie générale.                          |
|                          | L. MARCHIS.....               | Aviation.                                 |
|                          | E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et théorie des transf. |
|                          | A. COTTON.....                | Physique générale.                        |
|                          | J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie.  |
|                          | CHARLES FABRY...              | Physique.                                 |
|                          | R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                       |
|                          | P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                     |
|                          | CHARLES PÉREZ...              | Zoologie.                                 |
| <i>Professeurs</i> ..... | E. BLAISE.....                | Chimie organique.                         |
|                          | P.-A. DANGEARD..              | Botanique.                                |
|                          | LÉON BERTRAND..               | Géolog. structurale et géolog. appliquée. |
|                          | E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                   |
|                          | G. JULIA.....                 | Calcul différentiel et calcul intégral.   |
|                          | PAUL MONTEL.....              | Mécanique rationnelle.                    |
|                          | V. AUGER.....                 | Chimie appliquée.                         |
|                          | P. WINTREBERT..               | Anatomie et histologie comparées.         |
|                          | O. DUBOSCQ.....               | Biologie maritime.                        |
|                          | EUGÈNE BLOCH...               | Physique théorique et phys. céleste.      |
|                          | N.....                        | Etude des combustibles.                   |
|                          | L. LÜTAUD.....                | Géogr. physique et géol. dynamique.       |
|                          | HENRI VILLAT...               | Mécanique des fluides et applications.    |
|                          | CH. JACOB.....                | Géologie.                                 |
|                          | P. PASCAL.....                | Chimie minérale.                          |
|                          | E. ESCLANGON..                | Astronomie.                               |
|                          | H. BENARD.....                | Mécanique expérimentale des fluides.      |
|                          | C. MAUGUIN.....               | Minéralogie.                              |
|                          | L. BLARINGHEM..               | Botanique.                                |
|                          | A. GUILLIERMOND.              | Botanique (P. C. N.).                     |
|                          | A. DENJOY.....                | Mathématiques générales.                  |
|                          | A. DUFOUR.....                | Physique (P. C. N.).                      |
|                          | H. BÉGHIN.....                | Mécanique physique et expérimentale.      |
|                          | De BROGLIE.....               | Théories physiques.                       |

|                              |                        |                 |                        |
|------------------------------|------------------------|-----------------|------------------------|
| E. PÉCHARD.....              | Chimie (Ens. P.C.N.)   | FOCH.....       | Méc. exp. des fluides. |
| A. GUILLET.....              | Physique.              | PAUTHENIER..... | Physique (P. C. N.).   |
| M. GUICHARD ..               | Chimie minérale.       | VILEY.....      | Méc. phys. et expér.   |
| A. MICHEL-LEVY               | Pétrographie.          | LABROUSTE.....  | Physique du Globe.     |
| H. MOUTON.....               | Chimie physique.       | FREUNDLER.....  | Chimie (P. C. N.).     |
| L. DUNOYER....               | Optique appliquée.     | PRENANT.....    | Zoologie.              |
| M. JAVILLIER..               | Chimie biologique.     | P. JOB.....     | Chimie générale.       |
| ROBERT-LEVY..                | Zoologie.              | CHRETIEN.....   | Optique appliquée.     |
| A. DEBIERNE...               | Radioactivité.         | G. BOHN.....    | Zoologie (P. C. N.).   |
| E. DARMOIS....               | Physique.              | R. COMBES.....  | Sc. Natur. (P. C. N.). |
| G. BRUHAT.....               | Physique.              | GARNIER.....    | Mécan. Rationnelle.    |
| F. PICARD.....               | Zool. (Év. êtres org.) | PERES.....      | Mécan. des fluides.    |
| L. JOLEAUD ...               | Paléontologie.         | LAUGIER.....    | Physiologie générale.  |
| M. FRECHET....               | Calcul des probab.     | TOUSSAINT.....  | Techn. aéronautique.   |
|                              | et phys. math.         | HACKSPILL.....  | Chimie (P. C. N.).     |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS | Chimie organ.          |                 |                        |

*Secrétaire*..... A. PACAUD  
*Secrétaire honoraire*... D. TOMBECK



A MA FEMME

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A LA MÉMOIRE

DE MONSIEUR LE PROFESSEUR D. BUNGETZEANU



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AIMÉ COTTON  
Membre de l'Institut.

*Profonde reconnaissance.*  
*Respectueuse affection.*

A MES PARENTES ET A MES AMIS

# RECHERCHES SUR L'EMPLOI DES CELLULES PHOTOÉLECTRIQUES A GAZ DANS LES MESURES PHOTOMÉTRIQUES APPLICATIONS

Par TRAJAN D. GHEORGHIU

Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

## RÉSUMÉ

L'emploi des cellules photoélectriques dans les mesures photométriques tend à se généraliser, mais pour que cet emploi puisse présenter les garanties nécessaires dans les recherches scientifiques, il est de la plus grande importance de les soumettre à une étude préalable très soignée.

L'exposé qui va suivre rend compte des recherches que j'ai faites dans ce but.

Dans la première période de mon travail j'ai étudié divers montages recommandés par des physiciens tels que Dobson, P. P. Koch et v. Halban.

L'emploi de ces dispositifs soulève des difficultés pratiques diverses.

J'ai été ainsi amené à chercher à obtenir avec une seule cellule une haute précision.

Une des difficultés qui se présente alors est d'éliminer l'influence des variations de la source.

J'ai étudié divers moyens d'agir sur le régime de celle-ci (soufflage d'air comprimé, stabilisation du courant de diver-

ses manières, etc.) et cherché à éliminer l'influence des variations qui peuvent persister.

Dans une étape suivante du travail j'ai expérimenté un procédé différent, qui donne une garantie de plus : j'utilise alors deux cellules quelconques, dont l'une sert à contrôler le rayonnement et à le ramener à une valeur constante au moment de la mesure.

J'ai abouti ainsi à atteindre dans les mesures la précision de l'ordre du millième qu'on obtenait par le premier procédé de v. Halban mais seulement quand on pouvait disposer d'une source rigoureusement constante, et ceci tout en employant des arcs au mercure, qui ne satisfont pas du tout à cette condition de constance. C'est ainsi que j'ai pu vérifier la proportionnalité rigoureuse du courant photoélectrique à l'éclairement.

J'ai multiplié les preuves de cette proportionnalité du courant à l'éclairement en employant d'abord un coin photométrique, ensuite des solutions ayant une absorption connue, parmi lesquelles j'ai étudié celles de sulfate cuivriques, puis des grilles étalonnées photographiquement, pour toutes les régions de sensibilité des cellules.

En utilisant des nicols comme affaiblisseurs du faisceau agissant sur l'une des cellules — tandis que l'autre cellule indiquait un flux constant — j'ai pu vérifier la loi de Malus.

J'ai ensuite cherché à faire des applications de la méthode ainsi établie : l'une d'elles a consisté à mesurer l'absorption de la lumière par des solutions de chlorure cuivrique en fonction de la concentration, pour la région spectrale comprise entre  $4\,000\text{ \AA}$  et  $5\,700\text{ \AA}$ . Une série de mesures a été faite sur des solutions aqueuses de diverses concentrations.

Dans une autre série, j'ai étudié l'influence d'un sel non absorbant ( $\text{NaCl}$ ) sur l'absorption du chlorure cuivrique ( $\text{CuCl}_2$ ) en faisant varier uniquement la concentration en  $\text{NaCl}$ .

Dans une troisième, le changement qui se produit, quand

on fait varier simultanément les concentrations  $\gamma$  et  $\gamma'$  des sels dissous de façon à maintenir constante leur somme  $\gamma + \gamma'$ .

Les résultats obtenus sont interprétés au moyen de la théorie de la solvation, en admettant la formation d'auto-complexes et d'hydrates. Les écarts constatés avec la loi de Beer, varient avec la longueur d'onde et peuvent être expliqués comme étant la conséquence d'une modification subie par l'édifice moléculaire de la substance à l'état de solution.

J'ai encore réalisé une autre application de la méthode en mesurant l'absorption de la lumière par les solutions alcalines des tartrates de cuivre actifs (les antipodes droit et gauche), par celle de leur mélange et par celle du racémate de cuivre.

Les résultats, qui concordent avec ceux que donnent d'autres mesures photométriques, conduisent à admettre l'identité d'absorption des deux antipodes optiques et un changement marqué dans l'absorption lorsqu'on mélange les solutions de ces deux antipodes. En étudiant ce changement on trouve qu'il ne peut pas s'expliquer par la formation d'un racémate.

Ce travail a été effectuée au Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne, sous la direction de M. le professeur A. Cotton, membre de l'Institut. Je prie M. A. Cotton de vouloir bien trouver ici l'expression de ma respectueuse et profonde reconnaissance pour toute l'aide morale et matérielle qu'il m'a prodiguée sans cesse avec une grande bonté.

M. le professeur Mouton, m'a proposé une partie de ce travail et en a suivi de près la marche, je l'en remercie bien vivement et le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie bien respectueusement M. le professeur Ch. Fabry, membre de l'Institut pour l'accueil bienveillant qu'il m'a fait à l'Institut d'Optique théorique et appliquée où

j'ai pu faire des mesures visuelles au photomètre d'Yvon et Jobin pour les comparer aux mesures photoélectriques.

De même je remercie bien sincèrement M. le professeur E. Darmois pour m'avoir autorisé à travailler dans son laboratoire et m'avoir souvent conseillé.

A M. R. Wurmser, chef de Laboratoire au Collège de France et à l'Institut de Biologie physico-chimique qui m'a autorisé à me servir d'un appareil semblable dans son laboratoire de cet Institut, j'exprime ma vive gratitude.

Je remercie bien vivement M. M. Aubert le chef de travaux du Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne pour l'extrême bienveillance avec laquelle il m'a aidé de ses précieux conseils pendant ce travail, ainsi que pour les occasions qu'il m'a fourni de faire aussi d'autres travaux et je le prie de croire à mes meilleurs sentiments.

M. Andant, assistant, du laboratoire, m'ayant toujours facilité les conditions de travail de la manière la plus aimable, je l'en remercie bien sincèrement.

Ma gratitude va aussi au reste du personnel du laboratoire qui m'a toujours aidé de très bonne grâce. J'exprime ici mes sentiments d'affection à tous mes collègues de travail du Laboratoire.

Je remercie de tout mon cœur mon ami T. Donescu, de Bucarest dont l'aide a facilité mon séjour à Paris.

Je remercie également M. le professeur Ch. Musceanu pour la bonté avec laquelle il a agi à mon égard.

M. Octavian Roman m'ayant rendu de précieux services et de façon bien amicale je l'en remercie sincèrement.

---

## **Recherches sur l'emploi des Cellules photoélectriques à gaz dans les mesures photométriques. Applications.**

Les cellules photoélectriques ont trouvé des applications très variées, mais une proportionnalité régulière du courant qu'elles fournissent au flux lumineux qu'elles reçoivent n'est pas assurée.

On sait même que pour toutes les cellules connues cette caractéristique varie avec le temps probablement par suite de transformations lentes qui se produisent dans la couche sensible.

J'ai dû suivre longtemps ces variations, avant de pouvoir utilement employer deux cellules à des mesures d'absorption.

Quand il s'agit de comparer deux rayonnements par des mesures de courte durée faites à des époques rapprochées — c'est ce qui arrive pour les mesures d'absorption — l'évolution des cellules est très souvent négligeable et les résultats sont satisfaisants.

Quand on utilise deux cellules il suffit de contrôler de temps en temps si les courants qu'elles produisent sous l'action d'un même flux restent dans un rapport constant. Si cette constance ne se vérifie pas on peut la rétablir en agissant sur le potentiel accélérateur de l'une d'elles.

Cette condition étant réalisable, on doit exiger qu'une cellule qui travaille à flux variable, fournisse un courant strictement proportionnel à l'éclairement. Même avec une cellule dont les indications seraient fidèles, une liaison moins simple entre les deux grandeurs considérées, rendrait les mesures plus difficiles et plus pénibles.

De tous les appareils employant des cellules photoélectriques <sup>(1)</sup> pour mesurer des absorptions lumineuses, la plupart n'ont été employés qu'à mesurer le noircissement des plaques photographiques. Dans ce cas il est toujours aisé d'obtenir une source blanche de constance suffisante (lampe à incandescence entretenue par une batterie d'accumulateurs), de diviser le faisceau issu de cette source en deux autres au moyen d'une lame semi-transparente, de diriger l'un de ces faisceaux sur la matière absorbante à étudier, l'autre sur un « coin gris » d'épaisseur variable.

On peut alors, comme dans le procédé de Dobson <sup>(2)</sup>, recevoir alternativement (5 fois chacun par exemple) les deux faisceaux sur une même cellule photoélectrique et faire varier l'épaisseur du coin jusqu'à ce qu'un galvanomètre en relation avec la cellule prenne une déviation stable sans oscillations dues au passage d'un faisceau à l'autre (d'intensité différente). Un tel appareil se prêterait évidemment à l'emploi de lumière monochromatique obtenue par filtration ou au moyen d'un monochromateur.

Dans le deuxième dispositif de v. Halban <sup>(3)</sup>, qui se prête à des études d'absorption avec une lumière monochromatique obtenue d'une source qui peut n'être pas constante, le faisceau éclairant est divisé en deux autres par une lame semi-transparente, comme il est dit plus haut : l'un de ces faisceaux est toujours dirigé sur la matière absorbante, l'autre sur un « coin gris » ou sur un secteur tournant. Les deux faisceaux sont ensuite dirigés sur deux cellules photoélectriques. Ces deux cellules doivent fournir le même courant : on les relie aux mêmes secteurs de l'électromètre, l'une

(1) Voir PATRIDGE *Industrial et engineering chemistry*. Analytical edition, vol. 2, n° 3, July 15, 1930, p. 207.

(2) DOBSON, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **104**, 248 (1923); Lindemann and Dobson, *Engineering* 403 (1926).

(3) V. HALBAN und SIEDENTOPF, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, **100**, 208 (1922).

par son pôle (+), l'autre par son pôle (—) et l'électromètre doit rester au zéro. On dispose pour cela de deux dispositifs de réglage : l'un fait varier le potentiel accélérateur de l'une des cellules, l'autre l'épaisseur du coin.

L'électromètre étant au zéro sans cuve absorbante, on fait les mesures d'absorption en ramenant l'appareil au zéro après interposition de la cuve sur le 1<sup>er</sup> faisceau au moyen d'une variation de potentiel accélérateur correspondant et du déplacement du coin, puis de nouveau après enlèvement de la cuve, au moyen uniquement de la variation d'épaisseur du coin sans plus toucher au potentiel accélérateur.

Certains montages permettent d'inscrire photographiquement les déviations prises par un spot sous l'action du courant photoélectrique produit par une cellule recevant la lumière transmise par la plaque noircie étudiée.

Dans son microphotomètre enregistreur P. P. Koch <sup>(1)</sup> emploie deux cellules éclairées par des fractions d'un même faisceau afin d'atténuer l'influence des fluctuations de la source, celle-ci pouvant être instable, l'une des cellules servant comme résistance de fuite variable avec l'éclairement.

Chalonge et Lambert <sup>(2)</sup> emploient dans leur appareil une seule cellule dont le courant amplifié par triode fait dévier un galvanomètre. Les déviations sont inscrites photographiquement sur un papier sensible entraîné par le mouvement de la plaque noircie à étudier. La source doit être rigoureusement stable.

Il existe actuellement de nombreux appareils enregistreurs à 1 ou à 2 cellules.

<sup>(1)</sup> P. P. KOCH, *Ann. d. Physik.*, 4<sup>e</sup> série 39 (1912), p. 705-751 ; F. GOOS und P. P. KOCH, *Z. f. Ph.*, 44, 11/12 pp. 855-859.

<sup>(2)</sup> CHALONGE et LAMBERT, *C. R.* 180, p. 925 (1925). *Revue d'optique*, 5 (1926), p. 404-420.

### Définitions.

Toutes les fois qu'un faisceau de lumière traverse un milieu matériel, son énergie peut subir une diminution, qui se mesure par l'affaiblissement que le faisceau a éprouvé.

Le mécanisme de cette action est en général double. D'une part le milieu retient une partie de l'énergie et c'est là le phénomène de l'*absorption* proprement dite, d'autre part il réfléchit de l'énergie lumineuse dans toute les directions. C'est le phénomène de la *diffusion*. Cette dernière peut être due à des impuretés contenues dans le milieu et croît avec la quantité de celles-ci ; mais elle est due aussi à des réactions moléculaires, et dans ce cas l'énergie est non seulement dispersée en toutes directions, mais sa composition spectrale peut se trouver modifiée, comme par exemple dans le phénomène de Raman.

Quand on veut mesurer l'absorption proprement dite, il faut évidemment réduire au minimum la diffusion de l'énergie par les impuretés. S'il s'agit d'une solution qui ne s'altère pas par repos, le meilleur moyen est d'attendre qu'elle devienne tout à fait limpide par sédimentation des particules en suspension. Si le liquide est altérable on pourrait accélérer la formation du dépôt par centrifugation.

Il n'est pas toujours recommandable de procéder par filtration car le liquide peut alors quelquefois entraîner ou dissoudre des particules de la substance employée comme filtre. Dans un liquide bien limpide, la diffusion par suspension étant réduite au minimum, il ne reste plus que la diffusion moléculaire, qui est inévitable, mais qui, dans le visible au moins, ne fait intervenir qu'une fraction négligeable de l'énergie incidente. Néanmoins ces phénomènes de diffusion peuvent être des causes d'erreur si, pour des corps étudiés peu absorbants, on les englobait dans l'absorption.

Des mesures d'absorption ne peuvent donc être assez pré-

cises que pour des corps fortement absorbants et bien limpides ; pour les autres, toute augmentation de leur épaisseur introduite en vue d'augmenter l'absorption, entraîne inévitablement une augmentation des pertes par diffusion et peut ainsi neutraliser les avantages attendus.

Nous allons voir aussitôt que le faisceau de lumière employé doit être aussi monochromatique que possible, et que d'autre part la lumière diffusée par les appareils traversés impossible à supprimer complètement, doit être réduite au minimum. L'influence de cette lumière est beaucoup plus gênante dans les appareils qui mesurent l'action photoélectrique, photochimique ou thermo-électrique que dans les appareils visuels, où il s'agit de rendre deux plages contiguës d'éclat égal et de juger à l'œil de cette égalité. Elle est la plus gênante dans les cellules avec sensibilité sélective, où une faible fraction du rayonnement le plus actif peut influencer énormément les résultats cherchés avec rayons d'autres longueurs d'onde.

On admet généralement que l'énergie  $dI$ , absorbée par une couche d'épaisseur  $dl$  est proportionnelle à cette épaisseur et à l'énergie  $I$  qui tombe sur cette couche.

$$-dI = K.I.dl.$$

Une intégration simple montre que, si  $I_1$  et  $I_2$  sont respectivement les énergies lumineuses d'un faisceau à l'entrée et à la sortie d'une couche d'épaisseur  $l$ , on a :

$$I_2 = I_1 e^{-Kl}.$$

La constante  $K$  <sup>(1)</sup> de cette formule prend dans la théorie électromagnétique la valeur  $\frac{4\pi\chi n}{\lambda}$  où  $\chi$  est l'indice d'extinction et  $\lambda$  la longueur d'onde dans le vide de la lumière employée,  $n$  l'indice de cette lumière dans le milieu absorbant.

Bunsen et Roscoe <sup>(1)</sup> ont employé pour la mesure de l'absorption une grandeur  $\alpha$ , qu'ils appellent *coefficient d'extinction* et qui est l'inverse du chemin le long duquel l'énergie incidente  $I_1$  est affaiblie au dixième de sa valeur, de sorte que :

$$I_2 = I_1 10^{-\alpha l} \text{ (} l \text{ étant l'épaisseur).}$$

Dans l'étude de l'absorption des solutions, V. Halban <sup>(2)</sup> emploie la formule  $\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2} = \varepsilon \cdot c \cdot d$ , où  $\varepsilon$  est le *coefficient d'extinction moléculaire*,  $c$  la concentration en équiv.-g. par litre,  $d$  l'épaisseur en centimètre et  $\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$  l'extinction produite par la couche employée, valeur qu'il désigne par  $E$  et qu'il appelle *extinction*.

J'ai moi-même utilisé dans le présent travail cette formule avec la différence que j'ai désigné  $\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$  par  $\Delta$  et que je l'appelle, comme on le fait généralement aujourd'hui, *densité optique*, l'épaisseur par  $x$  et la concentration par  $\gamma$  lorsqu'elle est exprimée en équivalents-gramme par litre et par  $c$  lorsqu'elle est exprimée en grammes dans 100 cm<sup>3</sup> de solution.

Notre formule est donc, suivant le cas :

$$\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2} = \varepsilon \cdot \gamma \cdot x \quad \text{ou} \quad \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2} = \varepsilon' \cdot c \cdot x.$$

La formule  $I_2 = I_1 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot x}$  exprime deux lois :

(<sup>1</sup>) Pour diverses formules d'absorption, voir KAISER, *Handbuch der Spektroskopie*, III, pp. 1-2, et WINKELMANN, *Handbuch der Physik, Optik*, 1906, pp. 734-741.

(<sup>2</sup>) V. HALBAN und EBERT, *Z. f. Ph. Ch.*, **112**, p. 321 (1924) ; V. HALBAN, *Z. f. Ph. Ch.*, **120**, p. 268 (1926) ; V. HALBAN, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, p. 620 (1926) ; V. HALBAN und J. EISENBRAND, *Z. f. Ph. Ch.*, **132**, pp. 401-433 (1928) ; V. HALBAN und H. GEIGEL, *Z. f. Ph. Ch.*, **96** (1920), pp. 214-232 ; V. HALBAN und SIEDENTOPF, *Z. f. Ph. Ch.*, **100** (1922), p. 208.

La première, est la loi de Lambert <sup>(1)</sup> et Bouguer, ou loi des épaisseurs, selon laquelle des couches d'épaisseur égale absorbent une même fraction de l'énergie incidente, indépendante de la valeur de celle-ci, de sorte que la lumière transmise décroît en progression géométrique quand l'épaisseur croît en progression arithmétique, l'énergie initiale restant constante.

On l'énonce aussi en disant que la densité optique  $\Delta = \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$  est proportionnelle à l'épaisseur  $x$ .

La seconde est la loi de Beer <sup>(2)</sup>, ou loi des concentrations, d'après laquelle si la concentration varie en progression arithmétique, la lumière transmise varie en progression géométrique ou encore que la densité optique  $\Delta = \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$  est proportionnelle à la concentration  $c$  (ou  $\gamma$ ).

Si on assimile un accroissement de concentration à une augmentation d'épaisseur — ce qui est admissible dans le cas où les molécules ont un pouvoir absorbant indépendant de la concentration — on reconnaît que la loi de Beer est une conséquence de celle plus ancienne de Lambert et Bouguer.

Ces lois ainsi exprimées sont d'origine toute théorique, mais de nombreuses expériences <sup>(3)</sup> ont été faites pour contrôler la relation de  $\Delta$  avec  $x$  et avec  $c$  (ou  $\gamma$ ).

Dans le visible, la loi des épaisseurs a toujours été vérifiée et c'est pourquoi il est permis alors de l'utiliser si on veut par exemple connaître la densité optique correspondant à l'épaisseur 1 en partant de la densité optique mesurée pour l'épaisseur  $x$ .

Des écarts expérimentaux avec cette loi sont à prévoir et

<sup>(1)</sup> Enoncée au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle. Voir KAISER, *Handbuch der Spektroskopie*, III, p. 10.

<sup>(2)</sup> A. BEER, *Pogg. Ann.*, 86, pp. 78-85 (1852).

<sup>(3)</sup> Voir KAISER, *Handbuch der Spektroskopie*, III, pp. 10-25 (1905).

ont été signalés dans le cas où la lumière employée n'est pas suffisamment monochromatique <sup>(1)</sup>. La formule même de l'absorption  $I_2 = I_1 10^{-\varepsilon c x}$  permet de montrer en effet que des écarts se produisent nécessairement avec un rayonnement qui contient plus d'une longueur d'onde, ce qui se produit généralement. La valeur de la densité optique  $\text{Log } \frac{\Sigma I_1}{\Sigma I_2}$  n'est plus proportionnelle à  $x$  ou à  $c$  (ou  $\gamma$ ).

Nous verrons que pour d'autres raisons encore il y a lieu d'insister particulièrement sur la nécessité d'employer dans ces mesures des radiations monochromatiques.

La loi de Beer ( $\Delta$  proportionnel à  $c$ ) se vérifie généralement tant que les solutions sont assez étendues et que les molécules peuvent conserver leurs propriétés absorbantes.

L'emploi d'un rayonnement monochromatique a révélé des écarts importants avec cette loi lorsqu'on étudie l'absorption de solutions quelque peu concentrées ou contenant deux ou plusieurs corps. On trouve dans la mesure de ces écarts un moyen très sensible pour mettre en évidence les changements qui se produisent dans l'état moléculaire des corps dissous, quand on fait varier différents facteurs qui peuvent avoir une influence sur l'absorption, comme la température, la concentration d'un sel absorbant, celle d'un sel non absorbant en présence d'un sel absorbant, etc.

Ces changements paraissent pouvoir donner des renseignements plus sûrs sur l'état d'agrégation des molécules dans les solutions, que ne le font d'autres genres de mesures, comme par exemple celle de la conductibilité électrique, de la constante diélectrique, des propriétés capillaires, etc.

La plupart des mesures antérieures aux miennes ayant été faites par des méthodes qui ne sont pas toujours assez sensibles pour mettre en évidence les petits changements en

<sup>(1)</sup> Voir KAISER, *Handbuch der Spektroskopie*, III, pp. 10-25 (1905).

question, je me suis proposé d'employer des cellules photo-électriques dans la recherche de l'absorption de quelques solutions.

L'étude de ces appareils et de leurs divers emplois m'ont amené à adopter un procédé de travail dont la description fait l'objet du chapitre suivant.

### Description du dispositif utilisé <sup>(1)</sup>

(Voir fig. 1)

#### Partie optique

Une source de lumière placée en S, rayonne à travers une lentille  $l_1$  (distance focale 14 cm., ouverture environ 3 cm.) qui forme l'image de la source sur la fente  $f_1$ . Les distances de S à  $l_1$  et de  $l_1$  à  $f_1$  sont toutes deux égales au double de la distance focale de  $l_1$ . Dans ces conditions, on utilise au maximum l'énergie de S et l'image est de la même grandeur que l'objet.

La fente  $f_1$  se trouve au foyer d'une seconde lentille  $l_2$  (distance focale 14 cm., ouverture 3 cm.) qui transmet de la lumière parallèle. Cette lumière est formée d'autant de faisceaux parallèles qu'il y a de points lumineux sur la fente  $f_1$  et le faisceau total est forcément conique, sa surface s'appuyant sur les marges de la fente et sur le contour de la lentille.

Pour avoir un faisceau unique de rayons parallèles deux conditions devraient être remplies :

- 1° La source devrait être ponctuelle, et
- 2° Les rayons de diverses longueurs d'onde devraient pouvoir subir la même déviation en traversant les lentilles.

J'ai essayé de satisfaire à la première condition en prenant partout des fentes aussi étroites et de hauteur aussi réduite

(1) T. D. GHEORGHIU. *C. R.* (1929), p. 1609.

que possible. J'ai éliminé encore une bonne partie des faisceaux dont la direction était trop inclinée par rapport à l'axe optique du système, en utilisant des diaphragmes de petit diamètre placés sur le chemin de la lumière, quoique cela entraînât une grande perte d'énergie.

Quant à la seconde condition, je l'ai remplie en n'employant que des lentilles achromatisées pour le rouge et le violet, ce qui les rendait sensiblement achromatiques aussi pour la partie du spectre comprise entre ces couleurs (Avec une lentille non achromatique, il faut refaire le parallélisme pour chaque couleur en plaçant la fente dans le foyer correspondant à la couleur employée).

Le contrôle du parallélisme est pratiquement facile à faire : on promène une feuille de papier coupant normalement le faisceau sur la longueur que l'on juge nécessaire — théoriquement, elle doit être indéfinie — et l'on constate que la forme et la grandeur du faisceau restent constantes et qu'elles reproduisent exactement celles du diaphragme de sortie de la lentille  $l_2$ .

Les rayons inclinés sont absorbés soit par les diaphragmes, soit par des tubes qui les renferment, les uns et les autres étant noircis au noir de fumée.

La lumière diffusée par les appareils est réduite au minimum en entretenant les surfaces en état de parfaite propreté.

Le faisceau parallèle est décomposé grâce à un prisme de Pellin-Broca P (à déviation constante) qui joue le rôle de séparateur de radiations dans tous les appareils que j'ai employés (séparateur Bruhat, séparateur Hilger, séparateur construit par moi-même, etc.).

Le prisme est lui aussi protégé par du carton noirci qui ne présente d'ouvertures que juste aux endroits d'incidence et d'émergence.

Une troisième lentille  $l_3$  diaphragmée, dont l'axe optique se confond avec la direction du minimum de déviation du prisme reçoit le faisceau. Dans son plan focal les divers

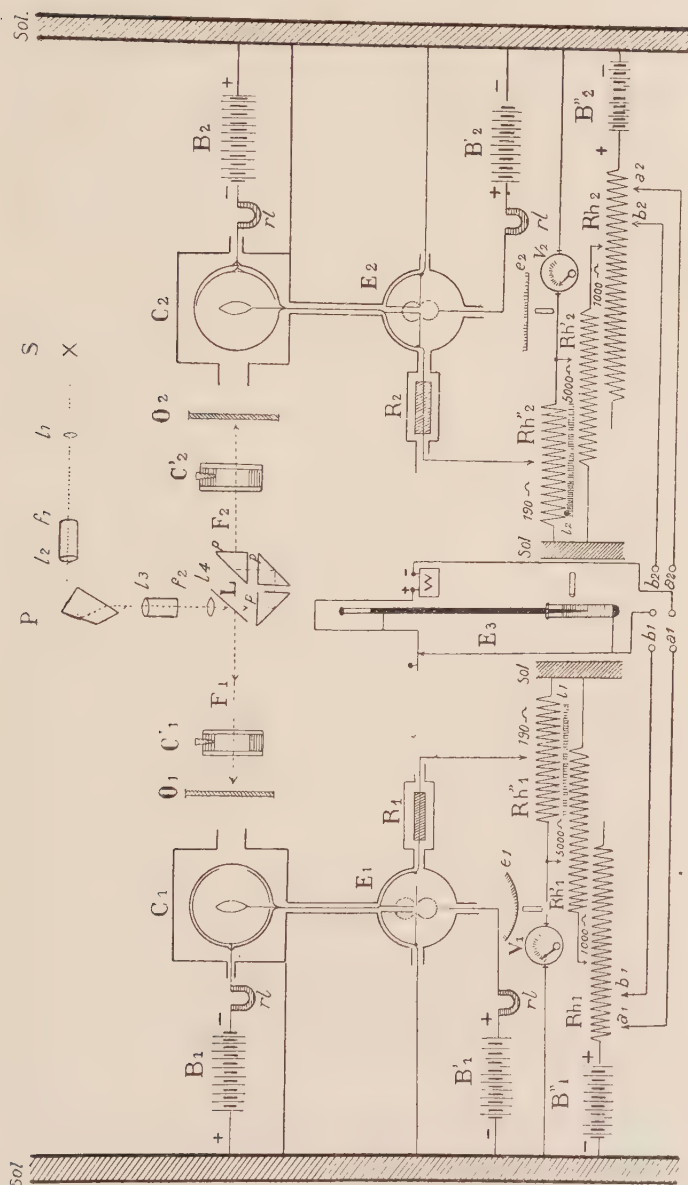


Fig. 1. — Dispositif de photométrie photoélectrique.

rayons forment les images de la fente  $f_1$ . La fente  $f_2$  qui s'y trouve juste sur la direction du minimum de déviation ne laisse passer que le rayonnement suivant cette direction. La lumière qui passe est d'autant plus pure comme composition spectrale que les fentes  $f_1$  et  $f_2$  sont plus fines. Pour ne pas avoir trop peu d'énergie disponible pendant les mesures, je me suis contenté de réduire les fentes à quelques dixièmes de millimètre d'ouverture et à quelques millimètres de hauteur.

Le centre de gravité des portions de spectre séparées par les fentes était connu à moins de 1 angström près, grâce au dispositif d'Hilger et leur largeur spectrale avec des fentes de 0 mm. 4 variait entre 20 et 30 angströms selon la région employée.

La quatrième lentille  $l_4$  diaphragmée et placée de façon à avoir la fente  $f_2$  à son foyer, rend parallèle à l'émergence le faisceau à peu près monochromatique qui lui arrive à travers  $f_2$ .

J'ai intercepté ce faisceau (après m'être assuré de ses qualités) par une lame de verre platinée <sup>(1)</sup> semi-transparente, obtenue par pulvérisation cathodique. Cette lame <sup>(2)</sup> était inclinée de 45° sur le faisceau et transmettait une partie de la lumière incidente suivant la direction d'incidence, pendant qu'elle réfléchissait une autre partie dans une direction normale à celle-ci.

(1) Après plusieurs essais avec des lames argentées et platinées, j'ai adopté ces dernières, comme plus régulières et ayant un dépôt plus adhérent et inaltérable. Je remercie vivement M. Andant qui a bien voulu me prêter une très bonne lame.

(2) Un cube de Lummer que j'ai employé avant d'avoir cette lame a fourni des résultats erronés et a été abandonné, le rapport des fractions de lumière qu'il produisait dépendait des variations de la source. L'explication de cette dépendance est la suivante : si la source placée au foyer d'une lentille a des dimensions non négligeables, elle fournit une série de faisceaux parallèles de directions différentes et les deux plages du cube ne sont pas éclairées exactement par les mêmes points de la source.

La couche de platine était d'épaisseur variable et il était très facile de faire varier le rapport des deux parties par simple déplacement de la lame, qui jouait le rôle d'un coin aussi bien par transmission que par réflexion.

On réalisait le déplacement de la lame au moyen d'une vis qui la faisait glisser dans une rainure pratiquée dans un support bien stable.

Le faisceau transmis  $F_1$  se dirige vers la cellule photoélectrique  $C_1$  et le faisceau réfléchi vers la cellule  $C_2$ .

Des obturateurs  $O_1$  et  $O_2$  placés devant celles-ci et pouvant être actionnés à distance, permettent d'intercepter les faisceaux.

Les cuves C employées pour l'étude de l'absorption sont placées un peu avant les obturateurs, soit successivement sur le même faisceau, soit simultanément l'une sur le faisceau  $F_1$ , l'autre sur le faisceau  $F_2$ , selon le procédé de mesure employé. Elles sont formées de couronnes de verre de diverses épaisseurs à faces parallèles rodées, fermées par des fenêtres en verre qui sont elles aussi à faces parallèles et peuvent être enlevées et appliquées à volonté, pour permettre un bon nettoyage.

Fixées dans un support qui glisse sur deux rails, les cuves peuvent être remises exactement à la même place afin de présenter toujours les mêmes plages au faisceau. Il est très important de réaliser cette condition sinon on pourrait introduire de graves erreurs.

La méthode d'autocollimation par réflexion du faisceau incident sur les fenêtres permet en outre de placer la cuve normalement au faisceau.

Après avoir traversé la cuve, les obturateurs étant levés, les faisceaux traversent la paroi des cellules photoélectriques  $C_1$  et  $C_2$  et arrivent à la couche sensible pour en extraire des électrons.

Les courants électriques ainsi obtenus sont mesurés au moyen des électromètres  $E_1$  et  $E_2$ , des résistances  $R_1$  et  $R_2$  et

des potentiomètres formés par les batteries  $B_1'' B_2''$  et par les rhéostats  $Rh_1, Rh_1', R_1''$  et  $Rh_2, Rh_2', Rh_2''$ .

Sur les cellules, les électromètres et les potentiomètres je donnerai dans la suite des détails en parlant de la mesure des courants photoélectriques.

### Partie électrique.

(Fig. 1).

**A. Cellules photoélectriques.** — Les deux cellules employées sont différentes <sup>(1)</sup>, la cellule  $C_1$  provient de la maison « Günther et Tegetmeyer » à Brunswick ; l'autre  $C_2$ , (sous le nom de « cellule Serpi »), de la Société de recherches et perfectionnements industriels (*S. R. P. I.*). Toutes deux sont sphériques, en verre, à cathode de potassium hydruré au moyen de la décharge électrique et contiennent une atmosphère raréfiée d'argon, l'anode est circulaire, en fil de tungstène. Dans la première la couche cathodique recouvre toute la surface intérieure excepté une petite calotte par où pénètre la lumière, tandis que la cellule « Serpi » a une cathode réduite à une assez faible portion de la surface. Afin d'éviter le courant d'obscurité (charges négatives circulant de la cathode vers l'anode à la surface extérieure des cellules et provenant des batteries  $B_1$  et  $B_2$ ) des anneaux de garde collés au verre entourent les électrodes et sont reliés au sol. Contre les charges électriques adhérant au verre à l'intérieur et provenant du courant photoélectrique (charges spatiales) gênantes dans le cas de la cellule non complètement métallisée à l'intérieur il n'avait pas été pris de mesure par le

<sup>(1)</sup> C'est un des avantages de ce procédé de ne pas exiger des cellules identiques.

constructeur <sup>(1)</sup>. C'est pour cette raison que le courant photoélectrique dans la cellule « Serpi » s'écartait un peu de la loi de proportionnalité à l'éclairement, quand celui-ci était intense et pour certaines régions du spectre. J'ai d'ailleurs utilisé pour les mesures un éclairement monochromatique très faible, de sorte que la loi de proportionnalité a été toujours vérifiée (comme on le verra au paragraphe : contrôle de la loi de proportionnalité) et les mesures précises n'ont été faites qu'au moment où l'évolution des cellules n'était plus gênante. Dans les régions du spectre où la cellule « Serpi » s'éloignait de la proportionnalité elle n'a été employée qu'à rayonnement constant, comme instrument de contrôle.

Je n'ai pas voulu, pour la remplacer, demander la construction d'une autre cellule, ou en construire une moi-même, ayant acquis — pendant quelques années d'expériences — la conviction que les cellules évoluent rapidement quand elles sont neuves et qu'elles atteignent assez lentement un état de stabilité suffisant pour pouvoir servir aux mesures.

La forme bombée des ampoules, qui fait que la paroi réfléchit et absorbe plus qu'une lame plane de même substance et de même épaisseur n'a pas été un inconvénient pour moi, car les radiations visibles que j'ai utilisées ne sont que très peu absorbées par le verre et les pertes par réflexion sur les deux faces de cette paroi n'ont jamais atteint 10 o/o de l'énergie incidente.

*Le potentiel accélérateur* a été obtenu au moyen de quatre batteries d'accumulateurs Edison <sup>(2)</sup> (fer-nickel-alkalin)

(1) Pour les divers modes de réaliser des cellules photoélectriques à loi de proportionnalité voir par exemple : CAMPBELL et RITCHIE. *Photoelectric cells*, London, Sir Isaac Pilmann et Son, 1929.

(2) J'ai employé un certain temps des batteries A.D de T. S. F. qui étaient très constantes, mais devaient être renouvelées chaque année. La grande batterie du Laboratoire, alors en mauvais état et qui servait en même temps à plusieurs travailleurs,

chacune de 40 volts et de deux ampères-heure, mises en série le pôle + au sol, l'autre à la cathode par l'intermédiaire d'une résistance liquide  $rl$  de protection; ces batteries ( $B_1$ ,  $B_2$ ) ont donné toute satisfaction.

Pour le courant extrêmement petit qui leur était demandé (et qui ne dépassait jamais  $10^{-8}$  ampères) elles étaient très constantes. Il ne faut pas leur faire débiter un courant plus intense leur chute de potentiel en fonction de l'état de décharge ne présentant pas de palier, de sorte que des batteries même de grande capacité du même type ne resteraient pas suffisamment constantes. Chaque élément présentait une force électromotrice d'environ 1 volt 186 aussitôt après avoir été chargé.

Je n'ai pas dépassé de beaucoup, pendant les mesures, les potentiels accélérateurs de — 140 volts pour la cellule *Serpi* et de — 120 volts pour la cellule *Günther*; ce sont les valeurs les plus convenables indiquées par les caractéristiques des cellules, c'est-à-dire, qu'en les employant on a un courant assez intense et une variation du courant assez faible pour une variation appréciable du potentiel accélérateur.

*Les caractéristiques* des cellules (fig. 2) ont été obtenues en mesurant les courants photo-électriques à éclairement constant et potentiel accélérateur variable. La variation de 5 en 5 volts était réalisée d'une manière continue grâce à un potentiomètre de grande résistance alimenté par deux batteries au Pb (Tudor) mises en série et permettent d'atteindre 150 volts.

L'une était la batterie de la Sorbonne de 120 volts, l'autre la petite batterie du Laboratoire des Recherches Physiques de 30 volts. — Ces deux batteries d'assez grande capacité étaient très constantes à certaines heures et surtout la

ne pouvait fournir de tension stable. Des petites batteries de 144 éléments au  $SO_4Zn$  5 o/o, Cu et Zn que j'ai construites m'ont fourni 150 volts très constants, mais duraient peu et on dépensait beaucoup de temps à les régénérer.

nuit. Il est nécessaire que la variation de potentiel ne se fasse pas brusquement, afin que la caractéristique soit régulière. La batterie Edison, vu la chute constante de son potentiel pendant la décharge, aurait risqué de fausser les mesures. Si

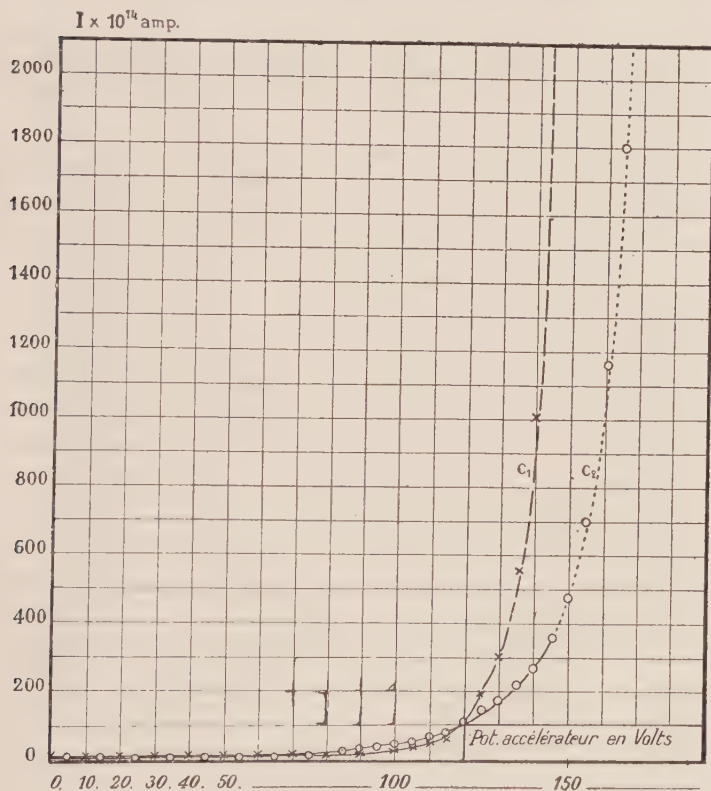


Fig. 2. — Caractéristiques des cellules Gunther et Tegetmeyer ( $C_1$ ) et « Serpi » ( $C_2$ ).

on n'en avait pas d'autre, pour obtenir une variation assez continue du potentiel sans la faire débiter sur une résistance, il faudrait relier en potentiomètre des pôles présentant une différence de potentiel supérieure mais approchée de celle

dont on a besoin, par exemple de 6 volts, et ne prendre de cette tension qu'une fraction égale à la valeur voulue, par exemple 5 volts. La batterie Edison n'était appliquée qu'après avoir choisi sur la caractéristique la valeur convenable du potentiel accélérateur et après avoir trouvé cette même valeur sur la batterie. Afin de ne pas avoir de variations brusques de potentiel sur la cathode par changement de batterie, je ne débranchais pas les batteries Tudor (au plomb) avant d'avoir appliqué la batterie Edison et pour éviter les courts-circuits possibles, entre les deux batteries, les contacts se faisaient à travers des résistances.

Si les cellules s'éclairaient, le potentiel disruptif étant atteint — vers 142 volts pour la cellule *Günther* et vers 170 volts pour la cellule *Serpi* — je mesurais à nouveau les caractéristiques en évitant de pousser aussi loin que précédemment. On est averti de l'approche du potentiel accélérateur par les mouvements irréguliers de l'aiguille électrométrique.

**B. Mesure des courants photo-électriques** (fig. 1). — Elle a été faite de trois manières différentes en utilisant les électromètres :

1° Par accumulation de charges (quand le courant était très faible). On isolait alors les secteurs pendant des temps égaux. La déviation est proportionnelle au courant ;

2° Par perte de charge à travers une grande résistance de fuite reliant ces instruments au sol. La déviation est alors proportionnelle au courant ;

3° En compensant les courants photo-électriques par des courants contraires de valeur connue, grâce à des potentiomètres et à de grandes résistances. Les électromètres fonctionnent alors comme appareils de zéro dont la déviation doit rester nulle.

On a employé les deux électromètres  $E_1$  (électromètre Moulin) et  $E_2$  (électromètre Curie-Debierne). Leurs sensibi-

lités étaient respectivement d'environ  $1/3200$  et  $1/1000$  de volt, par division de l'échelle quand leurs aiguilles étaient portées à un potentiel d'environ 88 volts et les échelles placées à 3 et à 1 mètre, car on pouvait facilement lire le  $1/2$  mm. de l'échelle qui représentait une division. Des résistances liquides de protection  $rl$  étaient intercalées entre les batteries et les électromètres. Pour éviter les trépidations les électromètres étaient placés, l'un ( $E_1$ ) sur un monolithe traversant le plancher sans le toucher, l'autre ( $E_2$ ) sur une console fixée dans le mur. Les courants d'air restaient gênants. Le réglage de l'électromètre Moulin était obtenu en appliquant à l'aiguille, qui occupe une position à peu près symétrique par rapport aux quadrants, des potentiels croissants et en ramenant chaque fois la déviation à une valeur minimum en agissant surtout sur la hauteur de l'aiguille.

Pour faciliter cette opération, l'électromètre Moulin devrait permettre un mouvement par vis micrométrique du fil de suspension.

Le réglage est fait quand pour n'importe quel potentiel donné à l'aiguille, celle-ci reste à la même position, tous les quadrants ayant un même potentiel. On a réalisé ainsi la symétrie électrique. Pour l'électromètre Curie-Debierne, le réglage est quasi-immédiat : il suffit d'agir sur la capacité de l'une des paires de quadrants au moyen d'une vis dont est muni l'appareil.

J'ai préféré, pour la mesure des courants photo-électriques, la méthode de compensation. Elle permet de maintenir l'électromètre, donc l'anode de la cellule, au potentiel zéro <sup>(1)</sup>, et

(1) Le retour de l'aiguille au zéro était contrôlé avant et pendant les mesures. Dans un appareil dont la symétrie électrique serait parfaite l'aiguille resterait au zéro, quand les secteurs seraient tous au même potentiel, quel que soit son propre potentiel. Une faible dissymétrie s'accroît par allongement du fil (ruban de bronze)-sous l'action de la température au point que l'électromètre devient un thermomètre. J'ai toujours réglé au

par conséquent ne modifie pas le potentiel accélérateur (différence de potentiel entre anode et cathode de la cellule).

Avec les autres méthodes l'anode prend le potentiel indiqué par la déviation de l'électromètre et qui peut atteindre 1 volt; cela déplace sensiblement le point de fonctionnement sur la caractéristique et devient une cause d'erreurs, surtout quand on emploie la partie montante de la courbe pour avoir un courant plus intense.

*Courants de compensation.* — Ils ont été obtenus au moyen de potentiomètres et de grandes résistances de graphite sur ébonite.

Dans la suite la double notation se rapporte aux deux parties symétriques du montage.

Des accumulateurs ( $B_1'', B_2''$ ) Tudor (au plomb) de 40 volts et de quelques ampères-heure débitent sur des résistances ( $Rh_1', Rh_2'$ ) de 5 000  $\Omega$  en série avec des résistances ( $Rh_1, Rh_2$ ) de 1 000  $\Omega$ , ces dernières servant au réglage. Sur les résistances de 5 000  $\Omega$  une dérivation ( $R_1'', R_2''$ ) de 190  $\Omega$  permet d'utiliser une chute de potentiel variant de 0 à 6 volts en déplaçant le contact le long de la résistance de 5 000  $\Omega$ . Un contact glissant sur la résistance de 190  $\Omega$  était relié à la grande résistance de graphite. La différence de potentiel entre les quadrants auxquels elle aboutissait et le point où touchait le contact glissant sur ( $Rh_1'', Rh_2''$ ) était la source du courant de compensation. On pouvait déplacer ce contact de façon à obtenir l'annulation du courant photo-électrique qui chargeait les mêmes quadrants. Des échelles graduées ( $e_1, e_2$ ) permet-

mieux les appareils au point de vue de la symétrie et ne les ai employés que lorsque la température était assez constante (environ 20° C.).

Un fil de suspension cylindrique peut déterminer par son allongement une dissymétrie plus grande qu'un fil plat de même longueur à cause des effets de torsion qui peuvent accompagner l'allongement.

taient de lire les longueurs prises sur les résistances ( $Rh_1''$ ,  $Rh_2''$ ) pour compenser les courants. Ces longueurs sont proportionnelles aux différences de potentiel existant à leurs extrémités et par conséquent aussi aux courants de compensation qui circulent à travers les grandes résistances de graphite, celles-ci étant constantes. Elles sont donc aussi proportionnelles aux courants photo-électriques parfaitement compensés.

Pour des courants assez intenses, il arrive qu'on dépasse le zéro de l'aiguille en déplaçant d'une division le contact sur ( $Rh_1''$ ,  $Rh_2''$ ). On admet alors la proportionnalité de la déviation à la longueur pour le petit intervalle que représente une division du potentiomètre et on ajoute la valeur ainsi calculée à la longueur totale prise sur ( $Rh_1''$ ,  $Rh_2''$ ). Cette proportionnalité devrait être vraie pour toute déviation si les défauts de l'appareil n'intervenaient.

Dans des mesures où l'on n'a besoin que du rapport des courants, il suffit de connaître les longueurs correspondantes.

Un électromètre capillaire de Lippmann ( $E_3$ ) et un élément Weston ( $W$ ) disposés comme il est indiqué dans la figure 1 permettaient de juger si une variation de  $10^{-4}$  volt s'était produite entre deux points fixes  $a$  et  $b$  de la résistance de réglage ( $Rh_1$ ,  $Rh_2$ ) de 1000  $\Omega$  traversée par le courant du potentiomètre et présentant une différence de potentiel égale et opposée à la force électromotrice de l'élément Weston, et de l'annuler en déplaçant le contact sur ( $Rh_1$ ,  $Rh_2$ ) sans déplacer le contact sur ( $Rh_1'$ ,  $Rh_2'$ ).

Le mouvement du curseur sur ( $Rh_1''$ ,  $Rh_2''$ ) n'influe pas sensiblement sur la chute de potentiel entre  $a$  et  $b$ , car la dérivation formée par la résistance en graphite ( $R_1$ ,  $R_2$ ) absorbe un courant trop faible.

L'électromètre Lippmann est un détecteur sensible aux ondes électromagnétiques et n'est commode qu'en l'absence

de celles-ci. Je l'ai remplacé dans la suite par un galvanomètre.

Un microampèremètre, plus maniable convient encore mieux. Finalement un milliampèremètre en série avec ( $Rh_1, Rh_2$ ) c'est montré suffisant. On peut aussi utiliser un voltmètre sensible ( $V_1, V_2$ ) branché entre le sol et le contact glissant sur ( $Rh_1, Rh_2$ ) ce qui est souvent le plus commode.

*Grandes résistances.* — J'ai essayé de construire des résistances liquides avec des tubes contenant, soit du toluène, soit, d'après Campbell <sup>(1)</sup>, du xylène et de l'alcool en proportions variables. Après de nombreux essais je les ai abandonnées à cause de la polarisation dont elles étaient le siège pendant les mesures. J'ai ensuite construit des résistances en traçant des traits de graphite sur ébonite jusqu'au moment où la valeur voulue était atteinte. Les contacts étaient faits de feuilles d'étain serrées contre le graphite au moyen de vis et d'écrous. Afin de les rendre invariables je les ai recouvertes de paraffine au moyen d'un pinceau. Il ne faut ni couler la paraffine ni y tremper la résistance, car elle pénètre entre les contacts et en modifie la valeur.

Après ce traitement les résistances sont restées parfaitement invariables sans avoir besoin de prendre d'autres précautions contre l'humidité <sup>(2)</sup>.

Je les ai mesurées au moyen de la perte de charge d'un condensateur et j'ai trouvé pour  $R_1$  la valeur  $7 \times 10^{10} \Omega$  et pour  $R_2$  la valeur  $10^{14} \Omega$ . Pour les mettre à l'abri de chocs et des influences électriques je les ai placées dans des boîtes en bois doublées de feuilles métalliques pouvant être reliées au sol.

*Isolants et écrans.* — Pour éviter les pertes de photoélectrons ou l'arrivée de charge étrangères, j'ai isolé les conducteurs (fil de cuivre rouge de 0 mm. 2 de diamètre)

<sup>(1)</sup> CAMPBELL. *Phyl. Mag.*, 22, 1911, p. 301 et 23 (1912), p. 668.

<sup>(2)</sup> HESSABY, *Thèse*, Librairie Louis Arnette, Paris (1927).

allant de l'anode à l'électromètre au moyen de boutons de gel d'acroléine <sup>(1)</sup>. Ces boutons d'une vingtaine de millimètres de diamètre, étaient munis d'une petite cale en bois permettant de serrer contre l'isolant le fil qui les traversait. Ces boutons se trouvaient à 50 cm. l'un de l'autre et s'appuyaient contre la paroi interne de tubes en laiton qui enferment ainsi complètement les fils et leurs isolants. Les tubes, reliés au sol, jouaient le rôle de cylindres de Faraday et protégeaient contre les influences électriques.

Pour les autres conducteurs ainsi que pour les appareils de mesure, pour les batteries, etc., des précautions pareilles avaient été prises.

Avec ces précautions et quand l'air était sec et par conséquent bien isolant les pertes de photoélectrons étaient réduites au minimum : les quadrants électrométriques ayant été au préalable chargés (en éclairant la cellule le temps nécessaire) ne perdaient leur charge que lentement lorsqu'on les isolait ensuite.

Contre l'humidité qui rendait l'air conducteur de petits vases de  $\text{CaCl}_2$  étaient placés près des électromètres, près des cellules, dans les boîtes à résistances et près des joints des tubes et boîtes de protection. Néanmoins l'ionisation très forte de l'air humide, pendant les jours brageux ou simplement pluvieux rendait alors les mesures impossibles. On reconnaît l'existence de l'ionisation par le fait que les quadrants isolés prennent une charge en l'absence de tout courant photoélectrique. Pour faire des mesures il fallait attendre le retour du beau temps sec.

Il faut éviter de se déplacer trop ou de déplacer des objets dans le voisinage des appareils ; ces déplacements peuvent

(<sup>1</sup>) Substance vendue sous le nom d'Orca et dont le pouvoir isolant est égal à celui de l'ambre à condition d'avoir vieilli suffisamment. Cette substance se travaille facilement au tour, mais est un peu cassante.

produire une variation de capacité de l'ensemble et par conséquent des phénomènes d'influence électrique qui développent dans les électromètres des charges, malgré les écrans de protection.

*Sources de lumière.* — La question de la source est en photométrie photoélectrique bien plus importante qu'en photométrie visuelle, où, dans la plupart des méthodes, l'œil ne fait qu'apprécier l'égalité d'éclat de deux plages vues simultanément et recevant la lumière d'une même source : les variations de la source ne modifient pas alors le rapport des flux reçus par chacune d'elle.

Les méthodes photoélectriques de Dobson, de V. Halban, par exemple, peuvent servir aussi à comparer des intensités égales et employer pour cela des sources instables. Mais le plus souvent pour obtenir des résultats en unités absolues, il faut effectuer des mesures spéciales avec une source stable éclairant une seule cellule.

Or, il n'est pas facile d'avoir des sources stables dont le rayonnement a la composition spectrale nécessaire aux études qu'on poursuit.

Avec des lampes à combustible liquide, celles qui formaient par exemple les anciens étalons de lumière, on peut bien obtenir une certaine stabilité, mais leur rayonnement n'est pas toujours convenable. Il en va de même avec les lampes électriques à incandescence, lesquelles, pour être utilisables, doivent encore remplir de nombreuses conditions de construction difficiles à réaliser (régime de refroidissement, noircissement, etc.).

Les lampes à arc entre charbons ou entre métaux sont inutilisables, car elles sont extrêmement instables. La lampe Pointolite est trop sensible aux variations de son régime d'alimentation. Des sources donnant les spectres caractéristiques de gaz ou de vapeurs ne sont pas non plus toujours assez stables. Parmi elles, l'arc à vapeur de mercure tend de plus en plus à recevoir des applications photométriques,

grâce à son spectre où l'on peut facilement séparer des faisceaux monochromatiques.

J'ai mis beaucoup de soins à trouver des moyens de rendre stable une telle source dans l'espoir de n'avoir à utiliser qu'une seule cellule.

Parmi divers types d'arcs à vapeur de mercure que j'ai essayés j'ai trouvé que le seul assez stable était l'arc Heraeus <sup>(1)</sup>. D'ailleurs, beaucoup de facteurs influent encore sur la valeur de son rayonnement en dehors du courant d'alimentation et de la différence de potentiel aux bornes qui varient à la suite du mouvement qu'effectue le mercure en ébullition renfermé dans la lampe : tels sont la température des parois, le régime de ventilation, la répartition du mercure à l'intérieur, son régime de condensation, etc.

Cherchant à éliminer autant que possible les causes de variations auxquelles on pouvait obvier, comme courant, différence de potentiel, ventilation, j'ai essayé de prendre les précautions suivantes : 1° j'ai placé en série avec l'arc une bobine de self-induction destinée à s'opposer aux changements brusques d'intensité (je l'ai ensuite maintenue dans le circuit lorsque j'employais d'autres arcs) ; 2° une inclinaison optimum donnée à la lampe devait empêcher le liquide de se répandre inégalement à l'intérieur et faciliter ainsi sa vaporisation régulière, atténuant les interruptions et devant rendre la différence de potentiel aux bornes plus constante ; 3° un tube amenant de l'air comprimé permettait de faire varier le régime de ventilation.

Ces précautions ne se sont pas montrées suffisantes. Pensant qu'une partie des variations provenait des accumulateurs que j'employais alors en même temps que plusieurs autres travailleurs, j'ai cherché dans ces conditions un dispositif capable de rendre la tension d'alimentation elle-même aussi

(1) Je n'ai pas essayé le nouvel arc Brubat construit par Gallois.

constante que possible. J'ai fait dans ce but quelques essais avec des lampes à résistance de fer traversées par le courant alimentant l'arc à mercure, sans obtenir une stabilité suffisante. J'ai employé ensuite plusieurs mois à réaliser le système stabiliseur à pont de Wheatstone de M. Vernotte <sup>(1)</sup>. Pour obtenir l'intensité nécessaire au fonctionnement de l'arc j'ai dû réunir en parallèle douze ponts pareils, chacun des ponts étant formé de deux branches de fils argent-constantan disposées inversement. Le stabilisateur Vernotte n'était à cette époque pas encore muni du dispositif compensateur des variations de la tension dues à l'échauffement de l'air renfermé dans l'appareil que M. Vernotte a ajouté plus tard <sup>(2)</sup>. Dans les conditions où je l'ai employé je n'ai obtenu qu'une stabilité médiocre et l'alimentation du système exigeait une intensité trop élevée ; j'ai dû finalement alimenter les arcs à vapeur de mercure en employant des accumulateurs en bon état à des moments où personne ne s'en servait. Ceci pouvait être fait en utilisant pendant la nuit les accumulateurs de la Sorbonne. Je n'ai maintenu que la bobine de self en série avec l'arc et le rhéostat de réglage.

Même dans ces conditions la précision des mesures photo-électriques avec une seule cellule et un électromètre ne dépassait pas 1 0/0, toujours en raison des variations de la source. J'ai complété alors le montage en ajoutant la seconde cellule qui sert au contrôle du rayonnement de la source, avec son électromètre et tout le dispositif déjà décrit et représenté sur la figure 1. Le rhéostat en série avec la source, permettait de ramener au moment des lectures l'énergie rayonnante à sa valeur initiale. En améliorant les isollements de ce dispositif <sup>(3)</sup> et en multipliant pendant longtemps les essais, la précision des mesures s'est accrue, les erreurs

<sup>(1)</sup> P. VERNOTTE, *C. R.*, **183** (1926), p. 347.

<sup>(2)</sup> P. VERNOTTE et BORY, *Bull. Soc. franç. de Physique* (1929), pp. 159-160, 284.

<sup>(3)</sup> T. D. GHEORGHIU, *C. R.*, **188** (1929), p. 1609.

s'abaissant, comme on le verra dans la suite, à 0,2 o/o.

Avec des sources plus stables la cellule de contrôle est presque superflue car elle donne toujours la même indication. On la garde quand même comme contrôle. Quand j'ai voulu utiliser un spectre continu, j'ai employé une lampe Philips à ruban de tungstène à faible tension, dont le régime pouvait varier à volonté jusqu'à 15 ampères, grâce à un transformateur à fuites magnétiques réglables, alimenté par le secteur sous 110 volts. Aucune résistance en série avec la lampe ou avec le transformateur n'était nécessaire.

Parmi un très grand nombre de sources à spectre continu, que j'ai étudiées, cette lampe à ruban de tungstène m'a paru la plus convenable à tous les points de vue.

### Mode opératoire et procédés de mesure.

**Mode opératoire.** — Les appareils étant disposés comme il vient d'être dit, on applique les potentiels convenables aux cellules et aux aiguilles électrométriques et on éclaire les spots pour s'assurer de leur immobilité.

J'ai trouvé qu'il était avantageux de laisser aussi les aiguilles connectées aux batteries, même pendant le temps où l'on ne fait pas de mesures (comme pour les cellules).

La première opération à faire ensuite était d'allumer la lampe : dans le cas de l'arc au mercure on avait soin de l'allumer un certain temps — une demi-heure en général — avant le commencement des mesures. Une fois le régime de la source assez stable, on pouvait procéder aux mesures.

On s'assurait que la stabilité était suffisante en suivant les mouvements de l'aiguille électrométrique sous l'action d'une des cellules recevant le rayonnement, l'électromètre fonctionnant, par exemple, par perte de charge <sup>(1)</sup>.

(<sup>1</sup>) On peut mesurer le courant par n'importe lequel des moyens indiqués dans les pages précédentes.

Après chaque observation les volets obturateurs des cellules étaient fermés et les quadrants des électromètres connectés au sol grâce à des interrupteurs très bien isolés au gel d'acroléine et à la paraffine.

*Réglages : a) par le potentiel accélérateur.* — La seconde opération consiste à établir la sensibilité relative des deux cellules, c'est-à-dire le rapport des courants qu'elles produisent pour une même énergie excitatrice. On doit effectuer cette opération avec une source bien stable, pour que le faisceau ne varie pratiquement pas pendant qu'on remplace la cellule  $C_1$  par la cellule  $C_2$ . Les cellules doivent se trouver dans des conditions identiques à celles dans lesquelles elles seront employées.

Pour avoir une énergie excitatrice plus grande on peut retirer, pour cette opération la lame semi-transparente et employer tout le faisceau.

Un soin spécial doit être apporté dans la mise en place des cellules, afin que la lumière tombe toujours rigoureusement au même endroit de la couche cathodique.

Soit  $E$  l'énergie lumineuse employée,  $l_1$  et  $l_2$  les longueurs prises sur les deux potentiomètres, réglés identiquement, pour compenser les courants correspondants des cellules  $C_1$  et  $C_2$  et ramener les électromètres au zéro.

On peut écrire :

$$E = K_1 l_1 = K_2 l_2 \quad ; \quad \text{d'où } \frac{K_1}{K_2} = \frac{l_1}{l_2}$$

$K_1$  et  $K_2$  dépendent des potentiels accélérateurs des cellules et du réglage des potentiomètres.

On pourra donc — si l'on maintient invariable les valeurs des potentiels accélérateurs et le réglage des potentiomètres ( $\frac{K_1}{K_2} = \text{const.}$ ), ramener, pour les besoins du calcul, les divisions  $l_2$  lues sur le second potentiomètre aux indications  $l_1$  que donnerait le premier sous l'action du même faisceau. —

Si l'on veut que les indications des deux appareils soient les mêmes ( $l_1 = l_2$ ), il suffit d'agir sur le potentiel accélérateur d'une des cellules pour obtenir  $\left(\frac{K_1}{K_2} = \frac{l_1}{l_2} = 1\right)$ .

b) *par le courant des potentiomètres.* — Lorsqu'on ne veut toucher au potentiel accélérateur on peut ramener le rapport  $\frac{K_1}{K_2}$  à l'unité en modifiant le courant dans l'un des potentiomètres jusqu'au moment où l'on obtient les mêmes indications numériques ( $l_1 = l_2$ ) aux deux potentiomètres.

c) *par le rapport des deux faisceaux.* — Sans toucher aux potentiels accélérateurs ni aux courants des potentiomètres on modifie uniquement le rapport des deux faisceaux, par exemple en déplaçant un coin sur l'un d'eux. Dans mon dispositif je déplaçais la lame semi-transparente, qui était contruite en coin, pour obtenir  $l_1 = l_2$ . Le déplacement modifiait en même temps les deux faisceaux. — Dans ce réglage c) le rapport des énergies  $E_1$  et  $E_2$ , qui agissent respectivement sur les cellules  $C_1$  et  $C_2$ , devient égal à  $\frac{K_1}{K_2}$ , car on a  $E_1 = K_1 l$  et  $E_2 = K_2 l$ .

Il est évident qu'on peut aussi faire le réglage ( $l_1 = l_2$ ) en agissant à la fois sur les trois éléments : potentiels accélérateurs, potentiomètres et faisceaux.

d) *par une graduation des potentiomètres.* — On peut enfin obtenir le même résultat numérique sans toucher à aucun des éléments des réglages a), b) ou c) mais simplement en graduant convenablement les potentiomètres. On prendra pour chacun d'eux des unités de longueur différentes  $u_1$  et  $u_2$  qui satisfassent aux relations  $\frac{l_1}{l_2} = \frac{u_1 l'}{u_2 l''} = \frac{K_1}{K_2}$  qui donnent pour les longueurs  $l'$  et  $l''$  remplaçant les longueurs  $l_1$  et  $l_2$  la relation voulue ( $l' = l''$ ).

Pratiquement on fait cette graduation directement (sans chercher le rapport  $\left(\frac{l_1}{l_2} = \frac{K_1}{K_2}\right)$  en inscrivant les mêmes nom-

bres sur les deux appareils de mesure excités différemment par l'effet des deux faisceaux.

Lorsqu'on change la méthode de mesure des courants photoélectriques, par exemple si l'on passe de la méthode de zéro (par compensation) à la méthode par déviation, il faut refaire les réglages dont on a parlé plus haut.

*Vérification.* — Avant d'employer aux mesures d'absorption le dispositif ainsi réglé, on vérifie la proportionnalité du courant photoélectrique à l'éclairement, comme je le montrerai dans un des chapitres suivants. Si cette proportionnalité est obtenue, une seule valeur est suffisante pour obtenir la graduation dont il est question plus haut (réglage *a*), celle par exemple, que produisent les faisceaux non affaiblis.

Dans le cas où les courants ne seraient pas proportionnels aux éclaircissements, en raison de leur trop grande intensité, on pourrait affaiblir les faisceaux d'une même façon connue, par un dispositif quelconque placé sur le faisceau non encore dédoublé, comme par exemple, des nicols, des secteurs tournants, des diaphragmes, des grilles, des plaques noircies, etc. On inscrirait les mêmes nombres ainsi obtenus sur les deux appareils de mesure. On relève autant de valeurs qu'il faut pour un étalonnage serré.

Le manque de proportionnalité rend très pénibles les réglages *a*), *b*) et *c*).

**Procédés pour mesurer l'absorption.** — Pour obtenir les deux termes du rapport  $\frac{I_1}{I_2}$  qui sert à définir l'absorption, j'ai procédé, selon le cas, de plusieurs manières.

*Premier procédé.* — Pendant toute la mesure je maintiens constante l'énergie rayonnée par la source en agissant soit sur un rhéostat, soit sur le transformateur à fuite variable et en examinant l'électromètre  $E_2$  qui reçoit le courant produit sous l'action du faisceau  $F_2$ . Je place alors sur le faisceau  $F_1$  la cuve avec le solvant et je mesure le courant  $I_1$ , correspondant à l'énergie transmise. Je remplace ensuite la cuve de

solvant par une cuve identique (ou par la même cuve) contenant la solution et, en maintenant constante l'énergie du faisceau  $F_2$ , je mesure le courant  $I_2$ , correspondant à la nouvelle énergie transmise. Le rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  qui représente la transparence totale devra être corrigée, pour donner la transparence de la solution.

*Second procédé.* — Pendant ces mesures l'énergie rayonnée par la source est maintenue constante comme il est dit plus haut. Je place la cuve avec la solution sur le faisceau  $F_1$  et je mesure le courant  $I_2$  produit sous l'action de l'énergie transmise. Je retire la cuve et je mesure le courant  $I_1$ .

En raison de la correspondance des graduations des potentiomètres, indiquée un peu plus haut, cette valeur  $I_1$  peut être obtenue aussi en même temps que  $I_2$ , en lisant l'indication du potentiomètre correspondant au faisceau  $F_2$ , pendant que le premier fournit  $I_2$ , la cuve étant en place.

Il n'y a donc plus lieu alors — puisqu'on fait les lectures presque en même temps — d'agir sur le régime de la source.

Des corrections sont encore nécessaires sur la valeur  $\frac{I_2}{I_1}$  obtenue.

*Troisième procédé.* — Je place la cuve avec la solution sur le faisceau  $F_1$  et celle qui contient le solvant sur le faisceau  $F_2$ .

Des lectures simultanées des deux potentiomètres fournissent les deux termes du rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  qu'il est aussi nécessaire de corriger. Il n'est pas nécessaire d'agir sur le régime de la source.

De ces trois procédés le premier fournit la transparence du corps dissous, le second celle de l'ensemble du solvant et du corps dissous mais il permet de mesurer séparément la transparence du solvant en procédant de la même façon ; le troisième donne la transparence du corps dissous. Ce dernier réunit les avantages des deux précédents : comme le premier

il permet d'obtenir la transparence d'un sel dissous et comme le second il dispense d'agir sur le régime de la source.

Souvent dans mes mesures j'ai contrôlé les uns par les autres les résultats expérimentaux de ces 3 procédés. Les résultats obtenus par ces divers procédés doivent subir des corrections différentes. Cette question va être examinée maintenant.

### Corrections.

Les valeurs qui définissent la transparence — ou son inverse l'opacité — sont  $\varphi_1$ , l'énergie incidente et  $\varphi_2$ , l'énergie transmise. Dans la suite il sera toujours question de courants tels que  $I_1$  et  $I_2$  fournis par les cellules, qui sont proportionnels aux énergies  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ . Ces deux valeurs  $I_1$  et  $I_2$  ne sont pas fournies directement par les mesures, car le faisceau de lumière utilisé subit des pertes : 1° par réflexion avant d'arriver au milieu étudié et après l'avoir quitté ; 2° par absorption dans les appareils traversés.

J'appellerai *opacité vraie* le rapport  $\frac{I_1}{I_2}$ , et *transparence vraie* son inverse  $\frac{I_2}{I_1}$ , pour les distinguer des rapports formés par les nombres bruts, fournis par les expériences ( $I'_1$  et  $I'_2$ ).

Aux divers procédés de mesure j'ai dû appliquer, selon le cas, des formules de correction différentes, dont la justification suit.

Si  $I_0$  est l'énergie lumineuse du faisceau monochromatique avant l'entrée dans tout l'ensemble de lentilles et de cuves, chaque surface transparente multipliera cette énergie du faisceau par un facteur (A, B, C...) plus petit que 1, variable avec la forme et la nature de la surface (avec l'inclinaison du faisceau et avec son indice) et chaque milieu par un facteur (a, b, c...) également plus petit que 1 dépendant de sa nature et de son épaisseur.

L'énergie qui arrive sur la couche sensible de la cellule photoélectrique, après toutes les pertes par réflexions et absorptions subies, sera :

$$I = I_0 A^n a . B^m . b . C^p . c \dots , d . K^q k . \delta .$$

$n$   $m$   $p$   $q$  désignant le nombre de surfaces de séparation se trouvant dans des conditions identiques,  $d$  la transparence du milieu à étudier  $\delta$  celle du milieu dans lequel plongent tous les appareils employés.

Cette formule, utilisable dans tous les cas qui nous intéressent, pourrait faire croire — à première vue — que l'énergie reçue par la cellule ne dépend pas de l'ordre dans lequel les divers appareils sont traversés par le rayonnement (étant un simple produit des transparences). Mais comme les transparences dépendent de l'inclinaison des rayons, donc de l'ordre des appareils, on est conduit à placer la cuve d'absorption dans des points du système pour lesquels sa transparence ne se trouve point modifiée, ce qui pourrait arriver si l'inclinaison des rayons employés était différente d'une position à une autre. Dans mes expériences la portion du faisceau utilisé était formée de rayons parallèles et tombait toujours normalement sur les fenêtres de la cuve.

Dans le premier procédé employé on place normalement sur le faisceau de lumière parallèle la cuve contenant le solvant et on mesure l'énergie transmise  $I'_1$ .

Si  $A$  est la transparence de la surface air-verre ou verre-air et  $B$  celle de la surface verre-solvant ou solvant-verre la formule devient :

$$I'_1 = I_0 A^{n+2} . a . B^{m+2} . b \dots d_1 \delta_1 K^q k ,$$

ou  $d_1$  est la transparence du solvant sous l'épaisseur  $e_1$  utilisée et  $\delta_1$  la transparence du milieu dans lequel est placée la série des appareils. Les exposants de  $A$  et de  $B$  ont augmenté

de 2, car l'introduction de la cuve a fait apparaître deux nouvelles faces (A) et deux nouvelles faces (B). Le fait que  $n$  et  $m$  sont différents de zéro signifie qu'on suppose que plusieurs cuves caractérisées par les surfaces A et B se trouvent dans la série des appareils traversés par la lumière.

En remplaçant le solvant par la solution, les deux surfaces de transparence B sont remplacées par deux autres de transparence K (si K caractérise la surface séparatrice verre-solution).

On mesure cette fois ci  $I'_2$ , et sa valeur est :

$$I'_2 = I_0 A^{n+2} \cdot a \cdot B^m \cdot b \dots d_2 \delta_1 K^{q+2} \cdot k,$$

ou  $d_2$  est la transparence de la solution utilisée sous la même épaisseur  $e_1$ .

On obtient :

$$\frac{I'_1}{I'_2} = \left( \frac{B}{K} \right)^2 \cdot \frac{d_1}{d_2}$$

d'où la transparence vraie de la solution sous l'épaisseur  $e_1$

$$d_2 = \frac{I'_2}{I'_1} \cdot \left( \frac{B}{K} \right)^2 \cdot d_1,$$

$\frac{I'_2}{I'_1}$  est la transparence brute  $\left( \frac{B}{K} \right)^2$  la transparence des surfaces,  $d_1$  la transparence du solvant sous l'épaisseur  $e_1$ .

On peut obtenir la transparence du solvant par un procédé analogue au précédent en mesurant les courants correspondant d'abord à la cuve pleine d'air, puis à la cuve remplie de solvant. Une formule analogue à la précédente fournit la valeur de  $d_1$  en fonction encore du rapport brut des énergies du rapport des transparences des nouvelles surfaces et cette fois-ci de l'air qui remplissait la cuve. Si l'air était absorbant pour les rayons employés il y aurait lieu de tenir compte dans les formules donnant les énergies transmises de la variation de l'épaisseur de la couche d'air absorbante d'une

mesure à l'autre. On voit qu'on est encore amené à mesurer l'absorption de ce corps par rapport au vide.

En général comme les rayons visibles que j'ai employés ne sont pratiquement pas absorbés ni par l'air, ni par le solvant on peut écrire  $d_1 = 1$ . La transparence vraie de la solution pour une épaisseur  $e_1$  sera donc :

$$d_2 = \frac{I'_2}{I'_1} \cdot \left( \frac{B}{K} \right)^2.$$

On peut éliminer les corrections dues aux surfaces en faisant deux mesures de la solution sous des épaisseurs différentes.

On aurait pour l'épaisseur  $e_1$  :

$$I'_2 = I_0 A^{n+2} a . B^m b \dots d_2 \delta_1 K^{q+2} k$$

et pour l'épaisseur  $e_2$  :

$$I'_3 = I_0 A^{n+2} a . B^m . b \dots d_3 . \delta_2 . K^{q+2} . k,$$

d'où :

$$\frac{I'_2}{I'_1} = \frac{d_2}{d_3} \cdot \frac{\delta_1}{\delta_2} \quad \text{et} \quad \frac{d_3}{d_2} = \frac{I'_3}{I'_2} \cdot \frac{\delta_1}{\delta_2}.$$

$\frac{d_3}{d_2}$  est la transparence vraie d'une couche d'épaisseur  $(e_2 - e_1)$  de solution,  $\frac{I_3}{I_2}$  est la transparence brute et  $\frac{\delta_1}{\delta_2}$  est la transparence d'une couche d'air d'épaisseur  $(e_2 - e_1)$  qu'on peut prendre égale à l'unité. La formule se simplifie donc et devient (si on désigne par  $d$  le rapport  $\frac{d_3}{d_2}$ ) :

$$d = \frac{I'_3}{I'_2};$$

on obtient ainsi, sans que des corrections soient nécessaires, la valeur vraie de la transparence en faisant simplement le rapport des courants mesurés.

*Observation.* — Lorsqu'on emploie comme solvant un liquide transparent d'indice voisin de celui de la solution les

transparences B et K des surfaces intervenant dans les deux mesures sont presque les mêmes de sorte que leur rapport  $\frac{B}{K} =$  peut être pris égal à 1. La transparence vraie  $d_2$  de la solution est alors donnée par le simple rapport des courants mesurés :

$$d_2 = \frac{i_2'}{i_1'}$$

Les transparences des surfaces (telles que B, K, etc...) peuvent aussi être mesurées par les mêmes procédés, comme étant des causes d'affaiblissement de l'énergie rayonnante.

En ajoutant deux surfaces B, par immersion d'une lame de verre dans la cuve de solvant (non absorbant) et en faisant les mesures avant et après cette opération on obtient d'après l'équation générale,  $i$  et  $i'$  étant les courants mesurés :

$$B^2 = \frac{i_1}{i_1'}$$

En faisant les mêmes opérations avec la solution on obtient  $K^2 = \frac{i_2}{i_2'}$  (il faut que l'épaisseur de la solution ne soit pas modifiée du fait de l'immersion de la lame).

En plaçant simplement la lame sur le faisceau dans l'air on obtient par deux mesures analogues aux précédentes :

$$A^2 = \frac{i_3}{i_3'}$$

*Emploi des formules de Fresnel.* — On peut se contenter de calculer les transparences des surfaces en utilisant les formules de Fresnel qui donnent les fractions d'énergie réfléchie et font intervenir les indices de réfraction des milieux séparés par les surfaces considérées (On néglige les réflexions multiples).

On a alors, tout calcul fait :

$$A = \left( \frac{4n}{n+1} \right)^2, B = \frac{4nn_1}{(n+n_1)^2}, K = \frac{4nn_2}{(n+n_2)^2}$$

et :

$$d_2 = \left[ \left( \frac{n + n_2}{n + n_1} \right)^2 \frac{n_1}{n_2} \right]^2 \cdot \frac{I'_2}{I'_1},$$

où  $n$  est l'indice du verre des fenêtres de la cuve,  $n_1$  celui du solvant,  $n_2$  celui de la solution pris par rapport au vide pour la longueur d'onde utilisée. L'indice de l'air est pris égal à l'unité.

C'est cette dernière formule que j'ai utilisée pour corriger les mesures faites par le premier procédé.

Dans le second procédé on mesure  $I$  sans cuve, puis  $I_2$  après avoir placé sur le faisceau la cuve remplie de solution.

La formule générale donne :

$$d_2 = \frac{I'_2}{I'} \cdot \frac{1}{A^2 K_0} = \frac{I'_2}{I'} \left[ \frac{(n + 1)^2 (n + n_2)^2}{16 n^2 n_2} \right].$$

C'est la formule utilisée.

$I$  peut être connu aussi par une mesure faite en même temps sur le second faisceau (dont l'énergie est une fraction constante et bien connue du premier).

Dans le troisième procédé la cuve avec la solution se trouve sur un faisceau, une cuve identique avec le solvant sur le second. On mesure ainsi en même temps  $I_2$  et  $I_1$ .

La formule de correction utilisée est la même que pour le premier procédé.

$$d_2 = \left[ \left( \frac{n + n_2}{n + n_1} \right)^2 \frac{n_1}{n_2} \right]^2 \cdot \frac{I'_2}{I'_1}.$$

J'ai exprimé tous les résultats corrigés en prenant le logarithme des valeurs telles que  $d_2$ . Les densités optiques  $\Delta$ , ainsi obtenues pour les épaisseurs et concentrations expérimentales, ainsi que les coefficients d'extinction moléculaire  $\epsilon$  qu'on en déduit jouissent alors de la propriété connue d'être des grandeurs additives et sont par conséquent d'un emploi très commode. Elles sont utiles surtout pour vérifier rapidement la validité des lois de Beer et de Lambert.

Pour pouvoir effectuer les corrections précédentes, j'ai mesuré les indices des liquides au moyen du réfractomètre de Pulfrich en utilisant les faisceaux monochromatiques qui ont servi à la mesure de l'absorption; les indices des fenêtres ont été mesurés par la méthode du duc de Chaulnes pour les mêmes faisceaux.

### Influence de la lumière diffusée sur les mesures photoélectriques <sup>(1)</sup>.

Une longue série d'expériences sur la mesure des pouvoirs absorbants par les cellules photoélectriques m'a montré que la diffusion de la lumière peut entraîner dans de telles mesures de grandes erreurs si l'on ne prend pas les précautions nécessaires pour éviter son influence.

Ce rôle important de la lumière diffusée tient à ce que la cellule réagit à diverses radiations comprenant un intervalle spectral assez étendu, toutes les radiations parasites dont les longueurs d'onde sont comprises dans cet intervalle peuvent, si leurs effets s'ajoutent, troubler les mesures.

*Supposons d'abord pour un instant que la diffusion n'intervienne pas du tout.*

Dans le spectre continu d'une source (filament incandescent) plaçons une fente étroite laissant passer seulement les radiations comprises entre les longueurs d'onde très voisines  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$  et relevons les intensités  $I.d\lambda$  des courants produits dans la cellule par ce faisceau de radiations. La courbe donnant  $I$  en fonction de  $\lambda$  peut être appelée *courbe d'activité de la source étudiée avec cette cellule* ou inversement. Elle dépend à la fois de la source et de la cellule, elle ne se confond pas avec la courbe de sensibilité sélective de la cellule : pour déduire cette dernière de la courbe d'acti-

(1) T. D. GHEORGHIU, *C. R.*, 194 (1932), p. 1810.

vité il faudrait connaître la répartition de l'énergie dans le spectre de la source.

La figure 3 représente une courbe  $A_1$  obtenue expérimentalement avec une cellule « Serpi » et une lampe à filament de tungstène. On voit que les ordonnées s'élèvent rapidement

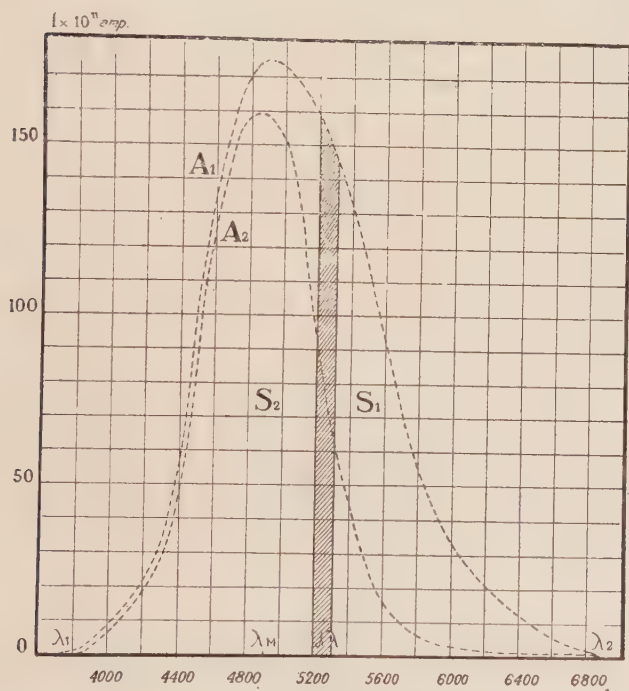


Fig. 3. — Influence de la lumière diffusée sur les mesures photoélectriques.

à partir d'une longueur d'onde  $\lambda_1$  voisine de 3800, atteignent un maximum, puis décroissent d'abord vite, puis plus lentement pour s'annuler vers  $\lambda_2$  voisin de 6.800. Nous appellerons  $S_1$  l'aire comprise entre la courbe  $A_1$  et l'axe des  $\lambda$ . Sur la même figure on a représenté une courbe  $A_2$  obtenue dans les mêmes conditions mais en interposant sur le faisceau

une cuve absorbante (solution de sulfate cuivrique à 3 cm. d'épaisseur).  $A_2$  est la courbe d'activité de la même source modifiée par l'absorption, l'aire  $S_2$  correspondante est plus petite que  $S_1$ .

Si la diffusion pouvait être négligée, la fraction de la lumière transmise, pour une longueur d'onde données par le corps absorbant s'obtiendrait aussitôt en prenant simplement le rapport des ordonnées  $\frac{I_2}{I_1}$  des points correspondant à l'abscisse  $\lambda$  des deux courbes  $A_2$  et  $A_1$ . Les courants mesurés dans le petit intervalle  $d\lambda$  sont en effet représentés par les aires  $ds_2$  et  $ds_1$ , représentées sur la figure et le rapport  $\frac{ds_2}{ds_1} = \frac{I_2}{I_1}$ .

*Tenons compte maintenant de la diffusion.* — Lorsqu'on détermine la courbe d'activité  $A_1$ , outre les radiations formant le spectre arrivent, se superposant à elles, des radiations diffusées qui ne sont pas décomposées spectralement comme les précédentes. Si toute cette lumière diffusée atteignait la cellule le courant correspondant serait mesuré par une aire  $m_1 S_1$  plus petite que  $S_1$ . Admettons pour simplifier, que cette énergie parasite soit répartie uniformément dans toute l'étendue du spectre. La fente ne laisse passer de la lumière diffusée qu'une fraction égale à  $pm_1 S_1 = S'_1$  ou  $p$  désigne le rapport  $\frac{d\lambda}{\lambda_2 - \lambda_1}$ .

Le courant parasite dû à la diffusion mesuré par cette aire très petite vis-à-vis de  $S_1$ , n'est cependant pas négligeable vis-à-vis du courant mesuré par l'aire  $ds_1$  qu'on aurait s'il n'y avait pas de diffusion et l'erreur relative égale à  $\frac{pm_1 S_1}{ds_1}$  sur chaque ordonnée de la courbe  $A_1$  peut être importante.

Il en est de même pour la courbe  $A_2$ , l'énergie diffusée traversant la fente produit un courant parasite qu'on exprimera par  $pm_2 S_2 = S'_2$  ( $m_2$  étant différent de  $m_1$ , puisque les causes de diffusion ne sont pas les mêmes dans ce second cas). L'erreur relative sur le courant  $ds_2$  est égale à  $\frac{pm_2 S_2}{ds_2}$ ,

elle peut être importante elle aussi. Ces erreurs sont évidemment d'autant plus importantes que  $S_1$  et  $S_2$  sont plus grands et  $ds_1$ ,  $ds_2$  plus petits (mesures faites loin des maxima des courbes d'activité).

Si on admet, par exemple, pour  $pm_1$  et  $pm_2$  respectivement les valeurs 0,001 et 0,002 et si on évalue les erreurs relatives dans le cas de la figure 3, en confondant les courbes expérimentales et les courbes théoriques on trouve pour  $\lambda = 5500$ ;  $d\lambda = 30$  les valeurs approchées  $S_1 = 10^4 \text{ mm}^2$ ,  $S_2 = \frac{10^4}{2} \text{ mm}^2$ ,  $ds_1 = 100 \text{ mm.}$ ,  $ds_2 = 25 \text{ mm.}$  L'erreur relative sur le courant sans corps absorbant 0,001  $\frac{S_1}{ds_1}$  atteint 0,10 et celle commise sur le courant avec corps absorbant 0,4.

L'erreur commise sur le facteur de transmission  $\frac{ds_2 + S'_2}{ds_1 + S'_1}$  est elle-même importante. On ne peut pas calculer l'erreur commise, ni même indiquer en général si la valeur trouvée est plus grande ou plus petite que la valeur vraie. Lorsqu'on fait la mesure dans une bande étroite ou une raie d'absorption la lumière diffusée est presque totalement transmise, on peut admettre alors  $S'_2 = S'_1$ ; on voit que le pouvoir de transmission ainsi trouvé est alors trop grand.

On voit combien il faut se méfier dans ces mesures de l'action de la lumière diffusée. Comme on ne peut songer à corriger les erreurs qu'elle introduit on aura soin de ne faire ces mesures photoélectriques qu'en employant des faisceaux monochromatiques bien purifiés (emploi de monochromateurs doubles ou de filtres appropriés). On reconnaît que la lumière diffusée n'intervient plus lorsque en variant l'épaisseur du filtre employé on retrouve la même valeur pour le facteur de transmission mesuré.

J'ai employé comme filtres des solutions de sulfate cuivrique, d'acétate cuivrique, de chlorure cuivrique, de sulfate de

nickel, de chlorure de nickel, de sulfate de cobalt, de chlorure de cobalt et de sulfate cuivrique mélangées, d'azobenzol, sous des épaisseurs et des concentrations convenables, ainsi que des verres rubis et des filtres de Wratten selon la région spectrale étudiée.

### Précision dans les mesures d'absorption faites par des cellules photoélectriques.

La formule qui donne le coefficient d'extinction  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot x} \operatorname{Log} \frac{I_1}{I_2}$$

renferme quatre éléments que l'on mesure : la concentration  $c$ , l'épaisseur  $x$  et les courants  $I_1$  et  $I_2$  correspondants aux flux  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  incidents et transmis.

Comme l'ont fait les auteurs qui se sont occupés de mesures d'absorption, nous chercherons l'erreur relative totale sur  $\varepsilon$  en admettant que toutes les erreurs sur les diverses quantités mesurées s'ajoutent. Nous obtiendrons alors, pour la valeur maximum de cette erreur relative, une formule où figure le logarithme de  $\frac{I_2}{I_1}$  au dénominateur. On a en effet :

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{dc}{c} + \frac{dx}{x} + \frac{dI}{I_2} \left( 1 + \frac{I_2}{I_1} \right) \left( \operatorname{Log} \frac{I_2}{I_1} \right)^{-1}.$$

Telle est la formule qui donne, dans le cas le plus défavorable, l'erreur totale à craindre. En général toutes les erreurs ne sont pas de même signe.

Nous remarquerons dès à présent que, comme cette formule renferme le logarithme des deux intensités que l'on compare, elle conduit à une erreur à craindre infinie lorsque le rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  tend vers l'unité et cependant nous verrons qu'on est conduit quelquefois dans notre méthode à prendre des intensités  $I_1$  et  $I_2$  assez voisines. Il ne faudra pas oublier que

l'intervention du logarithme dans la formule fait que l'erreur relative sur  $\epsilon$  pourra être grande sans que pour cela les mesures soient mauvaises. Si par exemple le rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  avait été trouvé expérimentalement 1,03 au lieu de 1,02 qui serait la valeur exacte, on aurait commis une erreur de 0,01 sur ce rapport. Or les logarithmes correspondants sont 0,012 et 0,009, ce qui entraîne un écart de 0,25 sur  $\epsilon$ , où figure ce logarithme.

Employons néanmoins cette formule et discutons-la en examinant successivement les diverses erreurs relatives partielles qui y figurent.

*Erreur sur la concentration.* — Nous passerons rapidement sur cette erreur qu'on peut rendre inférieure à 0,001 si on procède par pesées. Dans le cas où on mesure des volumes avec des vases gradués, l'erreur peut être plus grande, mais elle ne sera importante que si l'on ne dispose que de petites quantités de matière. Dans le cas où on n'a que 1 g. de substance et qu'on utilise une balance sensible à 0,001 g. seulement l'erreur relative  $\frac{dm}{m}$  sur la masse serait 0,001 et si l'erreur relative  $\frac{dv}{v}$  sur le volume est de 0,005 l'erreur relative  $\frac{dc}{c}$  sur la concentration atteindra 0,006.

*Erreur sur l'épaisseur.* — Nous mesurons généralement des épaisseurs de quelques centimètres (par ex. : 3 cm.) à 0 cm. 001 près.

L'erreur relative sur l'épaisseur  $\frac{dx}{x}$  dans ce cas n'est que de 0,00033. Nous n'avons pas eu à considérer des cas où il faut réduire beaucoup l'épaisseur, la ramener par exemple à quelques microns. Dans ce cas il faut perfectionner les méthodes de mesure, employer les méthodes optiques interférentielles pour que l'erreur sur l'épaisseur puisse rester faible (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Camichel a employé l'appareil à anneaux de Newton pour mesurer l'absorption du brome liquide. *C. R.*, 117, p. 307.

*Erreur sur la mesure des énergies.* — La mesure de l'absorption, comme nous la pratiquons avec la cellule photoélectrique, se distingue nettement des méthodes employées par nos prédécesseurs, en particulier Ribaud <sup>(1)</sup> et Bovis <sup>(2)</sup>, qui ont fait tous les deux récemment des mesures très soignées par la méthode photographique. Ils opèrent tous deux en employant des dispositifs qui permettent de réduire dans un rapport connu  $r$  l'intensité d'un faisceau de lumière. Ils cherchent alors quelle est la valeur de  $r$ , qui affaiblit le faisceau comme le corps absorbant étudié c'est-à-dire pour lequel on a  $r = \frac{I_1}{I_2}$ . L'erreur à considérer dans leurs mesures provient alors d'une part de la comparaison même des intensités et en second lieu de l'erreur qu'on commet sur le facteur de réduction  $r$ . En tenant compte de ces deux erreurs ils expliquent qu'il y a, quand on mesure l'absorption, une valeur optimum pour le rapport  $\frac{I_1}{I_2}$  dont il convient de se rapprocher. Ce rapport est de l'ordre de grandeur de 100 (densité optique 2), mais ils montraient qu'on pouvait s'écarter de ce rapport sans augmenter énormément l'erreur relative.

Dans notre méthode les conditions sont différentes. Nous n'avons pas à déterminer de facteur de réduction et nous supprimons ainsi l'erreur correspondante. Nous mesurons directement les courants  $I_1$  et  $I_2$  produits par les faisceaux à comparer.

L'appareil de mesure donne, comme nous le verrons, des indications proportionnelles aux intensités et il y a un courant minimum  $dI$  pour notre appareil de mesure. Il y a encore une valeur optimum pour le rapport  $\frac{I_1}{I_2}$ ; nous nous en sommes aperçu en faisant les mesures rapportées dans le

(<sup>1</sup>) RIBAUD, *Ann. de Phys.*, XII, p. 109 (1919).

(<sup>2</sup>) BOVIS, *Ann. de Phys.*, X (1928), p. 232-344.

chapitre intitulé *mesures de contrôle*. Ces mesures (sur le sulfate cuivrique, l'azobenzol et le bichromate de potassium) nous ont permis de suivre la variation de  $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$  avec  $I_2$  et avec  $\frac{I_1}{I_2}$ .

Nous avons trouvé que l'intensité  $I_2$  (la plus faible des deux) doit être assez grande : le nombre de divisions électrométriques qui correspond <sup>(1)</sup> à cette intensité, ne doit pas être trop petit, il devra être au moins égal à 200. Si l'on travaille dans les régions spectrales où la cellule est très sensible on s'arrangera de façon qu'il soit égal à 2 000. En second lieu le rapport  $\frac{I_1}{I_2}$  doit être pris d'un ordre de grandeur convenable, par exemple 1,5. On aura donc par exemple des nombres de divisions égaux à 3 000 et à 2 000 environ.

On sait que :  $I_1 = \frac{V_1}{R}$  et  $I_2 = \frac{V_2}{R}$ , R étant la résistance de graphite (qu'on peut considérer comme constante entre les deux mesures de même que la tension de la batterie alimentant le potentiomètre) et V étant la différence de potentiel prise sur le potentiomètre.

La mesure de cette différence de potentiel comporte une certaine erreur absolue  $dv$  qui est la même pour  $V_1$  et  $V_2$ . En fait on peut déceler une différence de potentiel correspondant à une division de l'échelle électrométrique. Le rapport  $\frac{dv}{V_2}$  qui est égal à  $\frac{dI}{I_1}$  sera donc dans le cas admis  $\frac{1}{2\,000}$ .

Calculons maintenant l'erreur sur  $\varepsilon$ .

On aura :

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} &= \frac{dc}{c} + \frac{dx}{x} + \frac{dI}{I_2} \left( 1 + \frac{I_2}{I_1} \right) \left( \text{Log } \frac{I_2}{I_1} \right)^{-1} \\ &= 0,001 + 0,0003 + 0,0046 < 0,006. \end{aligned}$$

(1) Il faut se rappeler qu'on a employé une méthode de zéro en annulant, en fait presque complètement (à 10 divisions près), les déviations par le jeu du curseur du potentiomètre.

Telle est l'erreur relative totale possible provenant des mesures faites avec une seule cellule, la constance de la source étant supposée assurée. On contrôle cette constance et on l'établit au besoin en utilisant la seconde cellule. Ce contrôle peut comporter aussi une certaine erreur : admettons-la égale à 0,005 par exemple (de l'ordre de grandeur de l'erreur introduite par la première cellule).

On trouvera donc enfin pour l'ensemble des erreurs relatives possibles sur  $\varepsilon$ , environ 0,011, mais cette erreur n'est commise que dans le cas le plus défavorable où toutes les erreurs s'ajoutent.

Si, au lieu de 2000 et 3000 divisions on avait travaillé avec 200 et 300 divisions seulement, le calcul fait plus haut donnerait une erreur relative d'environ 0,10 sur  $\varepsilon$ .

### Contrôle de la proportionnalité et de la sensibilité des élcteromètres.

La figure 4 ci-après indique le dispositif employé pour obtenir des différences de potentiel connues entre les quadrants pairs et impairs de l'électromètre. Je l'ai utilisé seulement avec l'électromètre Moulin ( $E_1$ ) (fig. 4).

Entre l'aiguille et les quadrants mis au sol il y avait une batterie de 88 volts.

Un accumulateur au plomb (Tudor),  $E_1$  de résistance intérieure  $\rho$  (négligeable), de force électromotrice de 8 volts environ et de capacité suffisante, débitait sur un circuit formé : 1° de deux boîtes de résistances jumelées de  $r\Omega$  et de  $11110-r\Omega$ ; 2° de deux autres boîtes de résistances  $a$  et  $b$  réunies par un rhéostat  $c$  de  $1\Omega$ , et 3° d'un rhéostat  $n$  de  $20\Omega$  permettant un réglage fin.

Un élément étalon Weston de force électromotrice  $W = 1,0183$  volts à 20° était placé de façon à être en opposition avec la chute de potentiel produite par le passage du courant  $i$  dans la portion de circuit  $a + Kc$  ( $K$  étant la frac-

tion prise sur le rhéostat de  $1\Omega$ . La résistance de protection  $d = 10^5\Omega$  était mise en court-circuit au moment où le galvanomètre G ne déviait plus, et, si après cette opération on obtenait encore des déviations, le réglage était terminé au moyen du rhéostat  $n$ . G peut être un microampèremètre.

Les extrémités de  $r$  sont reliées aux quadrants de parité différente de l'électromètre, qui prendront les potentiels de ces points.

Quand  $G$  est au zéro, on a les relations :

$$i = \frac{E}{\rho + a + b + c + 11110} = \frac{W}{a + Kc} = \frac{V}{r},$$

$V$  est la différence de potentiel aux extrémités de  $r$ .

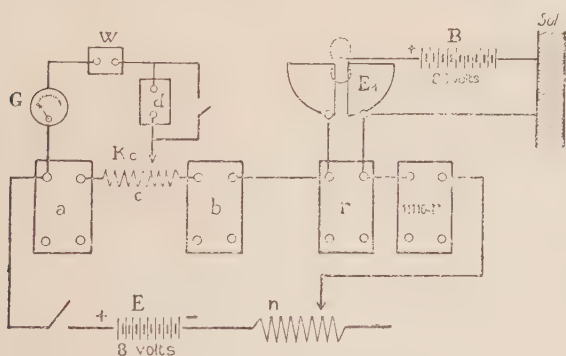


Fig. 4. — Etalonnage de l'électromètre Moulin ( $E_1$ ).

$i$  étant constant et indépendant de  $r$ , on voit que la différence de potentiel  $V$  est proportionnelle à la résistance  $r$  introduite sur l'une des boîtes jumelles et supprimée sur l'autre.

Pour que le calcul de  $V$  soit immédiat, j'ai pris  $i = 5.10^{-4}$  comme valeur la plus convenable dans les conditions de l'expérience. Cela exige que  $a$  soit égal à  $2036 \Omega$  et  $Kc$  à  $0,6 \Omega$ , afin que la chute de potentiel aux extrémités de la résistance  $a + Kc$  compense la force électro-motrice ( $1,0183$  volts),

de l'élément Weston. Les autres résistances sont  $b = 2853 \Omega$  qui détermine une chute de potentiel de 1,4265 volts, les boîtes jumelles ( $11110 \Omega$ ) qui déterminent une chute de potentiel de 5,555 volts et enfin la résistance  $n$ , qui sert à déterminer la chute de potentiel correspondant à l'excès sur 8 volts de la force électromotrice réelle de l'accumulateur.

En faisant varier  $r$ , j'ai déduit de la relation  $V = 5.10^{-4} \cdot r$  les valeurs  $V$  correspondantes de la différence de potentiel appliquée à l'électromètre. Les déviations lues  $\delta$ , se sont montrées exactement proportionnelles aux différences de potentiel. La valeur du rapport  $\frac{1}{3240}$  montre que l'aiguille de l'électromètre subit une rotation mesurée par 3240 divi-

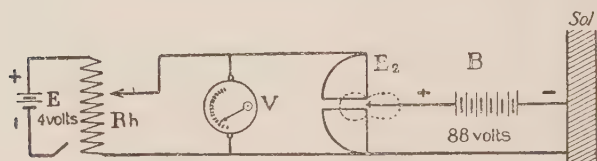


Fig. 5. — Etalonnage de l'électromètre Curie Debjerne ( $E_2$ ).

sions (demi-millimètres de l'échelle), lorsque la différence de potentiel est de 1 volt, et qu'on peut faire par conséquent des mesures à  $\frac{1}{3240}$  de volt près.

La stricte proportionnalité entre  $\delta$  et  $V$  est obtenue parce que l'échelle est un arc de cercle ayant son centre sur l'axe de rotation (formé par le fil de suspension) de l'aiguille.

Pour l'électromètre  $E_2$  (Curie-Debjerne) que j'ai utilisé plus tard, j'ai réalisé les différences de potentiel connues par un procédé <sup>(1)</sup> plus simple, mais d'une précision suffisante, indiqué dans la figure 5.

Une batterie E d'accumulateurs au plomb (Tudor) de

<sup>(1)</sup> Celui même qui me servait à faire la compensation des courants photoélectriques.

4 volts, de capacité suffisante, débitait sur une résistance potentiométrique R de 5 000  $\Omega$ . Un voltmètre V, sensible au centième de volt, était branché entre une extrémité de cette résistance et le curseur mobile et permettait de lire la différence de potentiel à ses bornes pour diverses positions de celui-ci.

TABLEAU I

| V volts | $\delta$ mm | tg $\alpha$ | $\alpha$ (radians) | $\frac{\alpha}{V} r/v$ |
|---------|-------------|-------------|--------------------|------------------------|
| 0,1     | 47,5        | 0,0475      | 0,0472             | 0,472                  |
| 0,2     | 95,0        | 0,0950      | 0,0943             | 0,471                  |
| 0,3     | 143,0       | 0,1430      | 0,1415             | 0,472                  |
| 0,4     | 192,0       | 0,1920      | 0,1887             | 0,473                  |
| 0,5     | 242,0       | 0,2420      | 0,2358             | 0,473                  |
| 0,6     | 293,0       | 0,2930      | 0,2836             | 0,471                  |
| 0,7     | 345,0       | 0,3450      | 0,3302             | 0,472                  |
| 0,8     | 400,0       | 0,4000      | 0,3774             | 0,472                  |

Tableau I. Etalonnage de l'électromètre E<sub>2</sub>.

Les quadrants de parité différente étaient connectés aux bornes du voltmètre. L'échelle de cet électromètre, graduée en millimètres était droite. Elle se trouvait à 1 m. du fil de suspension du miroir. Entre l'aiguille et les quadrants, mis au sol, il y avait une batterie de 88 volts.

Cette fois lorsque la rotation augmente, il n'y a plus

stricte proportionnalité entre la différence de potentiel et la déviation lue sur la règle qui est placée suivant la tangente au cercle.

Mais j'ai vérifié que cette proportionnalité existe entre les rotations  $\alpha$  et la différence de potentiel  $V$  (Voir le tableau I).

On peut faire la correction des valeurs lues sur la règle, sans calcul, en construisant, d'après le tableau les courbes  $V = f(\alpha)$  et  $V = f(\delta)$ .

On trouve que l'aiguille de cet électromètre tourne de 0,472 radian pour 1 volt. Une rotation de 0,001 de radian (qui correspond à peu près à 1 mm. de l'échelle) est donc obtenue pour  $\frac{1}{472}$  de volt, ce qui fait environ 0,002 volt. Comme on lit facilement un 1/2 mm. (une division), cet électromètre  $E_2$  peut indiquer le millième de volt.

Avec les potentiomètres — qui ont déjà été décrits (fig. 1) j'ai eu souvent l'occasion de vérifier à nouveau cette proportionnalité. J'appliquais aux quadrants de parité différente la différence de potentiel existant entre les extrémités de portions de longueurs  $l$  prises sur le potentiomètre parcouru par un courant très constant. Le rapport des rotations  $\alpha$  de l'électromètre aux longueurs  $l$  restait bien constant.

Le plus faible courant que j'ai utilisé dans les potentiomètres déterminait, pour une longueur de 1 mm., une chute de potentiel  $\frac{1}{2\,350}$  de volt, c'est donc la plus petite différence de potentiel que je pouvais appliquer aux quadrants électrométriques dans ces conditions. Avec ce réglage, une longueur  $l$  présentait donc entre ses extrémités une différence de potentiel  $V = \frac{l}{2\,350}$  volts. On peut changer ce réglage en changeant l'intensité du courant dans le potentiomètre au moyen du rhéostat ( $Rh'_1$ ,  $Rh'_2$ ).

Dans la plupart des tableaux figurant dans ce travail j'ai indiqué dans une colonne spéciale le réglage employé, en donnant le nombre  $n$  de millimètre correspondant à

1 volt, afin qu'il soit possible de ramener par le calcul les longueurs  $l'$  relevées aux longueurs  $l$  que j'aurais trouvées si j'avais employé le réglage le plus fin précédent ( $n = 2\,350$  mm./volt) du potentiomètre.

On a :

$$l = l' \frac{2\,350}{n}.$$

Généralement les réglages étaient faits de façon que  $\frac{2\,350}{n}$  soit un nombre entier, mais il n'est pas nécessaire de connaître ce rapport lorsqu'on a à faire la mesure du rapport  $\frac{l_1}{l_2}$  (égal au rapport  $\frac{I_1}{I_2}$ ) si  $n$  a été maintenu le même.

### Courbes d'activité des cellules avec la source employée.

Sur chaque cellule j'ai fait agir successivement diverses portions du spectre ayant la largeur de la fente (0 cm. 04), ce qui correspond à un intervalle de 20 à 30 angström et j'ai relevé les courants photoélectriques  $I$  produits. Les courbes où j'ai porté en abscisses les  $\lambda$  (longueurs d'onde du milieu de la bande spectrale employée) et en ordonnées les courants  $i$ , sont représentées sur la figure 6. Elles présentent chacune un maximum. Celui de la cellule Günther et Tegetmeyer correspond sensiblement à  $\lambda = 4\,700 \text{ \AA}$ , tandis que celui de la cellule « Serpi » se trouve déplacé vers  $\lambda = 4\,900 \text{ \AA}$ .

Il y a lieu de remarquer que les courbes ainsi obtenues ne représentent pas la variation du courant photoélectrique avec la longueur d'onde à égalité d'énergie transportée par le rayonnement, mais seulement la variation du courant avec la longueur d'onde pour une fente de largeur constante dans le spectre donnée par la lampe Philips à ruban de tungstène fonctionnant sous 12 ampères. La courbe du cou-

rant photoélectrique en fonction de  $\lambda$  à égalité d'énergie a été tracée par Hessaby <sup>(1)</sup> pour une cellule « Serpi ». Cette

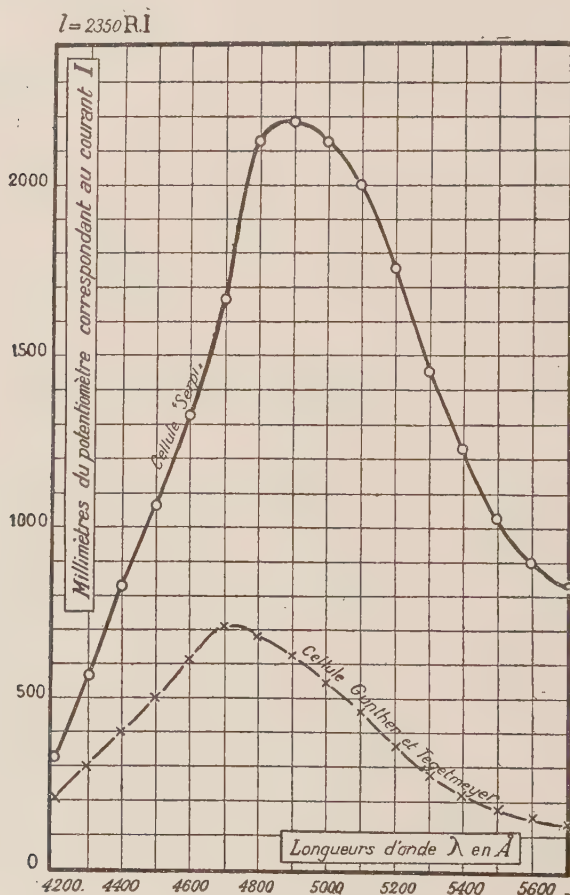


Fig. 6. — Courbes d'activité des cellules Günther et Tegetmeyer et « Serpi » obtenues avec la lampe Philips à ruban de tungstène (sous 12 ampères).

(1) HESSABY, *Thèse* : Etude de la sensibilité des cellules photoélectriques en fonction de la longueur d'onde. Librairie Louis Arnette, Paris, 1927.

courbe est un peu déformée par rapport à celle qu'il avait obtenue, d'autre part, en procédant comme je l'ai fait moi-même. Son maximum est déplacé. Il se trouve pour la courbe à égalité d'énergie excitatrice le maximum pour  $\lambda = 4525 \text{ \AA}$ , tandis qu'il l'avait trouvé pour  $\lambda = 4920 \text{ \AA}$  avec la répartition énergétique, propre au filament rectiligne que cet auteur a employé. Cette dernière position est très voisine de celle que j'ai trouvée moi-même ( $4900 \text{ \AA}$ ).

Je n'ai pas cru nécessaire de tracer la courbe à énergie excitatrice constante <sup>(1)</sup>, le but de cet essai ayant été de déterminer non pas la position précise du maximum de sensibilité, mais tout simplement la région de grande sensibilité qui puisse servir avantageusement aux mesures photométriques. On voit que cette région s'étend de  $\lambda = 4200 \text{ \AA}$  à  $\lambda = 5700 \text{ \AA}$ .

### Proportionnalité du courant photoélectrique à l'éclairement.

A. Vérification faite au moyen d'un coin. — Pour conserver l'avantage des deux faisceaux (fig. 1) j'ai placé après la lame platinée une cinquième lentille  $l_5$  suivie d'une troisième fente  $f_3$  en son foyer. Un coin photométrique neutre

(1) S'il s'agissait de tracer cette courbe la méthode la plus directe, consisterait à mesurer l'énergie transportée par chaque faisceau utilisé, en le faisant agir sur une pile thermoélectrique. On en déduirait la répartition de l'énergie dans le spectre utilisé et il serait alors facile de trouver les courants photoélectriques correspondant à des énergies égales. C'est ainsi qu'ont été obtenues les courbes de SHINOMYA, *Astroph. Journ.*, 49 (1919), pp. 303-310 et de E. SEILER, *Astroph. Journ.*, 52 (1920), pp. 129-153. Hessaby a opéré autrement. Au moyen d'un pyromètre à disparition de filament, il a déterminé la « température de couleur » de la source, c'est-à-dire la température du corps noir donnant un rayonnement de même composition spectrale, et il utilise ensuite la formule de Planck.

(plaque photographique noircie ne présentant pas d'absorption sélective) disposé contre la fente  $f_3$  pouvait être déplacée d'un mouvement de translation de façon à amener successivement devant cette fente  $f_3$  des plages de diverses transparences. Ce coin était tel que la densité optique de ses plages variait linéairement en fonction du déplacement. D'autre part, la fente était assez étroite (hauteur 0 cm. 3, largeur 0 cm. 04) pour qu'on puisse admettre que dans cet intervalle la densité optique avait partout la valeur correspondant à son milieu.

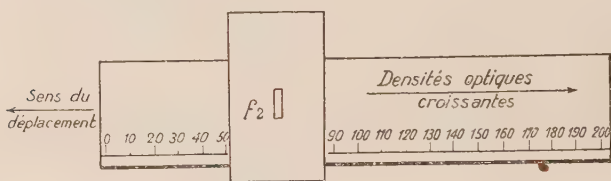


Fig 7 — Affaiblissement d'un faisceau au moyen d'un coin.

Si  $E_1$  est l'énergie transmise par une plage du coin située à  $L_1$  divisions de l'origine de la graduation et  $E_2$  celle transmise par une plage située à  $L_2$  divisions, on a :

$$\text{Log}_{10} \frac{E_1}{E_2} = K(L_2 - L_1) \text{Log}_{10} e$$

ou  $K \text{Log}_{10} e$  est la variation de densité optique du coin pour un déplacement de 1 division, quelle que soit la région considérée, c'est une constante  $A$  pour le coin employé.

Les énergies transmises  $E_1$  et  $E_2$  éclairent la cellule photoélectrique soumise à l'expérience et il en résulte des courants  $I_1$  et  $I_2$ . Si la loi de proportionnalité se manifeste, on doit obtenir  $\frac{I_1}{I_2} = \frac{E_1}{E_2}$  et par suite :

$$\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2} = A(L_2 - L_1).$$

Cette relation suppose, bien entendu, que pendant l'intervalle des deux mesures donnant  $I_1$  et  $I_2$  l'intensité du fais-

ceau venant de la source reste constante. Sauf pour des coins présentant des régions très noires où il serait nécessaire de changer l'intensité de la source au cours des mesures, afin d'avoir des éclaircissements suffisants de la cellule, on peut employer un même faisceau incident pour l'exploration de toutes les plages. Avec le coin que j'ai employé, dont la densité optique ne dépassait pas 1,5, j'ai pu me contenter de comparer le courant  $I_1$  obtenu pour l'origine de l'échelle aux courants obtenus pour diverses divisions comptées à partir de zéro. Après chaque mesure je retournais à l'origine de la graduation pour m'assurer de la constance du faisceau.

J'ai opéré avec un faisceau presque monochromatique (largeur 20 à 30 Å suivant la région) séparé dans le spectre de la lampe Philips à ruban de tungstène fonctionnant sous 12 ampères, au moyen de la fente  $f_3$ , ayant pour dimensions 0 cm. 04 et 0 cm. 3. Le séparateur était réglé de façon que le milieu de la région spectrale employée coïncidait avec la raie 4358 Å. Un faisceau monochromatique n'est d'ailleurs pas indispensable avec un coin neutre.

Les valeurs des courants de compensation obtenus, représentées dans la première colonne des tableaux suivants par les longueurs en millimètres prises sur le potentiomètre, vérifient d'une façon très satisfaisante la loi de proportionnalité.

Les mesures ont été faites pour les deux cellules avec le même électromètre  $C_1$  (Moulin). L'énergie transmise par la partie la moins noire du coin déterminait dans la cellule  $C_1$  un courant  $(I_0)_1$  représenté par 200 mm. et dans la cellule  $C_2$  un courant  $(I_0)_2$  représenté par 360 mm.

Les potentiels accélérateurs étaient respectivement de 127 volts pour la cellule Gunther et Tegetmeyer ( $C_1$ ) et de 142 volts pour la cellule « Serpi » ( $C_2$ ). Le réglage du potentiomètre était fait pour  $n = 235$  mm./volt.

TABLEAU II

| L   | $I \cdot \frac{10^{14}}{6} = I'$ | $\frac{I_1}{I_2} = \frac{I'_1}{I'_2}$ | $\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{1}{L} \cdot \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ |
|-----|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0   | 200                              | 1                                     | 0                                 | 0                                                   |
| 10  | 152                              | 1,316                                 | 0,119                             | 0,0119                                              |
| 20  | 116                              | 1,724                                 | 0,237                             | 0,0119                                              |
| 30  | 88                               | 2,272                                 | 0,357                             | 0,0119                                              |
| 40  | 67                               | 2,985                                 | 0,475                             | 0,0119                                              |
| 50  | 51                               | 3,921                                 | 0,593                             | 0,0119                                              |
| 60  | 39                               | 5,128                                 | 0,710                             | 0,0118                                              |
| 70  | 29                               | 6,226                                 | 0,839                             | 0,0120                                              |
| 80  | 22                               | 9,091                                 | 0,959                             | 0,0120                                              |
| 90  | 16                               | 12,500                                | 1,097                             | 0,0122                                              |
| 100 | 12                               | 16,667                                | 1,222                             | 0,0122                                              |
| 110 | 10                               | 20,000                                | 1,301                             | 0,0118                                              |
| 120 | 7                                | 28,571                                | 1,456                             | 0,0121                                              |

Tableau II. Proportionnalité du courant à l'éclairement pour la cellule  $C_1$  (Günther et Tegetmeyer), vérifiée au moyen d'un coin neutre. Pot. accélérateur 127 v. Pot. aiguille électromètre Moulin 88 volts. Grande résistance  $R = 7 \cdot 10^{10} \Omega$ , Fentes :  $F_1 = 0,15 \text{ cm.} \times 0,5 \text{ cm.}$ ;  $F_2 = 0,04 \text{ cm.} \times 0,5 \text{ cm.}$ ;  $F_3 = 0,04 \text{ cm.} \times 0,3 \text{ cm.}$ ;  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ; Lampe Philips à ruban de tungstène sous 12 ampères.

TABLEAU III

| L   | $I. \frac{10^{14}}{6} = I'$ | $\frac{I_1}{I_2} = \frac{I'_1}{I'_2}$ | $\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{1}{L} \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ |
|-----|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0   | 360                         | 1                                     | 0                                 | —                                             |
| 10  | 274                         | 1,314                                 | 0,119                             | 0,0119                                        |
| 20  | 209                         | 1,722                                 | 0,236                             | 0,0118                                        |
| 30  | 159                         | 2,264                                 | 0,355                             | 0,0118                                        |
| 40  | 120                         | 3,000                                 | 0,477                             | 0,0119                                        |
| 50  | 91                          | 3,956                                 | 0,597                             | 0,0119                                        |
| 60  | 71                          | 5,070                                 | 0,705                             | 0,0118                                        |
| 70  | 52                          | 6,923                                 | 0,840                             | 0,0120                                        |
| 80  | 39                          | 9,231                                 | 0,965                             | 0,0120                                        |
| 90  | 30                          | 12,000                                | 1,079                             | 0,0120                                        |
| 100 | 23                          | 15,652                                | 1,195                             | 0,0120                                        |
| 110 | 17                          | 21,176                                | 1,326                             | 0,0121                                        |
| 120 | 12                          | 30,000                                | 1,477                             | 0,0123                                        |

Tableau III. Proportionnalité du courant à l'éclairement pour la cellule  $C_2$  (« Serpi »), vérifiée au moyen d'un coin neutre.  
 Pot. accélérateur 142 vols. Pot. aiguille électromètre. Moulin 88 volts.  
 Grande résistance  $R = 7.10^{10} \Omega$ ; Fentes :  $F_1 = 0,15 \text{ cm.} \times 0,5 \text{ cm.}$  ;  
 $F_2 = 0,04 \text{ cm.} \times 0,5 \text{ cm.}$  ;  $F_3 = 0,04 \text{ cm.} \times 0,3 \text{ cm.}$  ;  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  ;  
 Lampe à ruban de tungstène sous 12 ampères.

Les dernières colonnes montrent que le rapport des ordonnées aux abscisses reste constant et sensiblement égal à 0,012. On remarquera que pour de grandes densités optiques, auxquelles correspondent de faibles courants, la proportionnalité n'est pas aussi rigoureuse, mais cela vient du fait que les erreurs relatives augmentent quand les courants à mesurer diminuent. Par exemple, si à la place de 17 (dans le tableau III concernant la cellule « Serpi ») j'avais pris 18 pour le courant correspondant à la position  $L = 110$  du coin, l'expression  $\frac{1}{L} \log_{10} \frac{I_1}{I_2}$  aurait eu la valeur 0,0118 au lieu de 0,0121, différence relative de presque 3 o/o.

### Contrôle de la proportionnalité du courant photo-électrique à l'éclairement pour diverses régions du spectre au moyen d'une grille (fig. 1).

Sur le faisceau de lumière parallèle  $F_1$  j'ai placé un diaphragme de 10 mm. de diamètre, par lequel passait une partie bien homogène de celui-là, et j'ai mesuré le courant  $I_1$  produit par la cellule.

J'ai placé ensuite contre ce diaphragme une grille qui réduisait la lumière dans le rapport  $r$  de la surface du diaphragme à la surface totale de ses mailles limitée au diaphragme et j'ai mesuré le courant  $I_2$ . —  $\frac{I_1}{I_2}$  est égal à  $r$  qu'on pourra appeler rapport de réduction de la grille.

La grille réduit les éclaircissements dans le rapport  $r$ , car on peut faire abstraction des phénomènes de diffraction et de diffusion qui sont négligeables avec une grille à larges mailles et enfumée au préalable.

Les mesures antérieures, faites avec le coin photométrique ayant prouvé que la proportionnalité entre courant et éclaircissement existait dans la région 4 358 Å, j'ai commencé par utiliser la grille dans cette région. La valeur  $\frac{I_1}{I_2}$  obtenue qui

représente pour cette région spectrale le rapport réel  $r$  de réduction de la grille, devait pouvoir être retrouvé en refaisant les mêmes mesures pour d'autres régions du spectre si les courants correspondants restaient proportionnels aux éclairagements.

Les tableaux suivants montrent les résultats obtenus pour les deux cellules soumises aux expériences, dans les conditions indiquées dans les diverses colonnes.

J'ai employé avec la cellule  $C_1$  une grille dont  $r = \frac{I_1}{I_2} = 2,359$  environ et avec la cellule  $C_2$  une autre grille dont  $r = \frac{I_1}{I_2} = 1,875$  environ. Pour les régions dans lesquelles la sensibilité des cellules diminue j'ai augmenté le courant alimentant la source (Lampe Philips à ruban de tungstène fonctionnant sur le courant alternatif par l'intermédiaire d'un transformateur à fuites magnétiques). J'ai indiqué dans les tableaux le régime employé dans chaque région du spectre. Ces régions sont représentées par la longueur d'onde de leur milieu exprimée en  $\text{\AA}$ .

Pour la cellule ( $C_1$ ) Gunther et Tegetmeyer étudiée avec la grille donnant  $r = \frac{I_1}{I_2} = 2,359$  on a obtenu le tableau IV.

On voit que pour la cellule ( $C_1$ ) le rapport  $\frac{I_1}{I_2}$  reste constant à quelques millièmes près et égal à 2,359 (valeur moyenne) pour toutes les régions du spectre, sauf la dernière. Pour celle-ci ( $3800 \text{ \AA}$ ), la valeur de  $\frac{I_1}{I_2}$  est 2,4 : l'écart est explicable par l'augmentation de l'erreur relative dans la mesure des faibles courants. Pour la cellule ( $C_2$ ) « Serpi » étudiée avec la grille donnant  $r = \frac{I_1}{I_2} = 1,867$  on a obtenu le tableau V.

TABLEAU IV

| $\lambda$                     | $n$    | $I_1 nR \doteq l_1$ | $I_2 nR = l_2$ | $\frac{I_1}{I_2} = \frac{l_1}{l_2}$ | Régime<br>de la<br>Lampe |
|-------------------------------|--------|---------------------|----------------|-------------------------------------|--------------------------|
| 6000                          | 2350   | 92                  | 39             | 2,359                               | 14                       |
| 5800                          | 2350   | 167                 | 71             | 2,352                               | 14                       |
| 5600                          | 2350   | 300                 | 127            | 2,362                               | 14                       |
| 5400                          | 1175   | 400                 | 170            | 2,353                               | 14                       |
| 5200                          | 391,66 | 323                 | 137            | 2,358                               | 14                       |
| 5000                          | 391,66 | 435                 | 183            | 2,377                               | 14                       |
| 4800                          | 195,83 | 420                 | 178            | 2,359                               | 14                       |
| 4600                          | 293,75 | 346                 | 147            | 2,354                               | 12                       |
| 4400                          | 587,50 | 310                 | 132            | 2,349                               | 12                       |
| 4358                          | 587,50 | 263                 | 111            | 2,360                               | 12                       |
| 4200                          | 2350   | 327                 | 138            | 2,369                               | 12                       |
| 4000                          | 2350   | 252                 | 106            | 2,377                               | 14                       |
| 3800                          | 2350   | 60                  | 25             | 2,400                               | 14                       |
| Moyenne des $\frac{I_1}{I_2}$ |        |                     |                | 2,359                               |                          |

Tableau IV. Proportionnalité du courant photoélectrique à l'éclairement dans diverses régions du spectre au moyen d'une grille pour la cellule  $C_1$  (Günther et Tegetmeyer).

Pot. accélérateur 127 v. Grande résistance  $R = 7 \cdot 10^{10} \Omega$ . Pot. l'aiguille électromètre (Moulin) 88 volts. Lampe Philips à ruban de tungstène sous 12-14 amp. Grille donnant  $r = \frac{I_1}{I_2} = 2,359$ . Fentes :  $F_1 = 0,15$  cm.  $\times 0,5$  cm. ;  $F = 0,04$  cm.  $\times 0,5$  cm.

TABLEAU V

| $\lambda$                                  | $n$  | $I_1 nR = l'_1$ | $I_1 nR = l'_2$ | $\frac{I_1}{I_2} = \frac{l'_1}{l'_2}$ | Régime<br>de la<br>Lampe |
|--------------------------------------------|------|-----------------|-----------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 6000                                       | 2350 | 185             | 119             | 1,555                                 | 12                       |
| 5600                                       | 2350 | 380             | 207             | 1,835                                 | 12                       |
| 5200                                       | 783  | 357             | 191             | 1,869                                 | 12                       |
| 4800                                       | 783  | 241             | 128             | 1,883                                 | 12                       |
| 4358                                       | 2350 | 250             | 135             | 1,851                                 | 12                       |
| 4400                                       | 2350 | 286             | 152             | 1,882                                 | 12                       |
| 4000                                       | 2350 | 14              | 7,5             | 1,867                                 | 12                       |
| Moyenne des 5 derniers $\frac{I_1}{I_2}$ : |      |                 |                 | 1,867                                 |                          |

Tableau V. Proportionnalité du courant photoélectrique à l'éclairement dans diverses régions du spectre au moyen d'une grille pour la cellule  $C_2$  (« Serpi »).

Pot. acc. de la cellule  $C_2$  : 142 volts, grande résistance  $R = 7 \cdot 10^{10} \Omega$ .  
 Pot. aiguille électromètre Moulin 88 volts. Lampe Philips à ruban de tungstène sous 12 amp. Grille donnant  $r = \frac{I_1}{I_2} = 1,867$ ;  
 Fentes :  $F_1 = 0,15 \text{ cm.} \times 0,5 \text{ cm.}$ ;  $F_2 = 0,04 \text{ cm.} \times 0,5 \text{ cm.}$

Pour la région voisine de 6.000 Å la cellule « Serpi » ne produisant pas un courant proportionnel à l'éclairement ne peut servir (dans cette région) que comme indicatrice de flux constant.

Ajoutons d'ailleurs ces observations valables pour les deux cellules. Le courant assez intense observé dans la région voisine de 6.000 Å au cours des mesures précédentes tient

surtout à ce que la fente  $F_1$  avait été prise large et que les radiations employées n'étaient pas assez pures. Le rapport de réduction ne dépendant pas de la longueur d'onde ce fait n'intervient pas dans la vérification de la proportionnalité.

Je n'ai d'ailleurs conservé dans la suite que les mesures effectuées entre  $4.200 \text{ \AA}$  et  $5.700 \text{ \AA}$ , où les deux cellules employées sont assez sensibles et où aussi la proportionnalité est satisfaisante.

### Essais sur l'emploi des cellules en polarimétrie.

Je dirai quelques mots sur une application des cellules photoélectriques que j'ai essayé de faire tout au début de mon travail, à une époque où ces instruments n'étaient pas encore, comme ils le sont maintenant, entrés dans la pratique courante. Bien que mes essais sur ce sujet aient duré assez longtemps, je n'en parlerai que brièvement parce qu'ils avaient conduit à des résultats qui ne m'avaient paru assez satisfaisants. Il peut être intéressant quand même de dire un mot des difficultés que j'avais rencontrées.

J'avais d'abord cherché à utiliser la cellule pour mettre à l'extinction deux nicols ordinaires. La source était un arc au mercure Heraëus qui m'avait paru suffisamment constant mais qui a certainement un éclat insuffisant. Je n'ai pu définir de la sorte l'azimut d'extinction qu'à 10 minutes près. On ne pouvait donc songer à mesurer un pouvoir rotatoire avec la cellule par cette méthode directe que si la rotation totale à mesurer était considérable : plusieurs centaines de degrés si l'on voulait déterminer la rotation avec la même erreur relative que par des mesures visuelles.

J'ai alors essayé d'améliorer la précision des mesures en comparant les courants  $a$  et  $b$  correspondant à deux positions  $\alpha^0$  et  $\alpha^0 + 90^\circ$  du nicol tournant. On voit sans peine que, si on appelle  $\theta$  l'angle que font entre eux, dans la pre-

mière position, les deux nicols, cet angle étant  $\theta^\circ + 90^\circ$  dans la seconde, on doit avoir, d'après la loi de Malus :

$$a + b = \text{constant et}$$

$$\operatorname{tg}^2 \theta = \frac{a}{b}.$$

J'ai cherché à vérifier ces relations. Je me suis bien vite aperçu qu'il fallait remplacer les nicols par des polariseurs à champ normal. En employant des petits prismes de Glan j'ai obtenu effectivement de meilleurs résultats qu'avec les nicols. Mais même avec ces instruments, j'ai constaté, d'abord, qu'il y avait une dissymétrie entre deux positions à  $180^\circ$  de l'appareil qu'on faisait tourner, en second lieu que le tableau des résultats ne paraissait que grossièrement vérifier la loi de Malus. La somme  $a + b$  était bien suffisamment constante, mais, si on calculait la différence  $\alpha^\circ - \theta^\circ$  ( $\theta$  étant calculé d'après l'équation donnée plus haut) on trouvait des écarts entre les valeurs de  $\alpha - \theta$  qui atteignaient encore une dizaine de minutes. Ce résultat m'a paru moins bon que je ne l'aurais espéré et je n'ai plus persévéré dans cette voie. Je pensais essayer des méthodes différentes en amplifiant les courants, mais pendant que je faisais des mesures d'absorption il a paru depuis un certain nombre de travaux sur cette application de la cellule à la polarimétrie qui paraissent constituer des progrès sérieux.

Parmi ces travaux je citerai spécialement les travaux de v. Halban <sup>(1)</sup>. Sa méthode paraît pouvoir être précise, mais elle est un peu compliquée puisqu'elle fait intervenir dans une mesure polarimétrique des mesures d'absorption. D'après Perucca <sup>(2)</sup> et Todesco <sup>(3)</sup> on peut utiliser la cellule pour mettre en évidence de petites rotations, mais ils n'ont pas con-

<sup>(1)</sup> H. v. HALBAN. *Nature*, **119**, p. 86 (1929).

<sup>(2)</sup> E. PERUCCA, *Rend. Lincei*, **7**, p. 733 (1928).

<sup>(3)</sup> G. TODESCO, *Nuov. Cim.*, **5**, p. 376 (1928); Voir aussi K. MEYRHOFER. *Dissertation Wurzburg* (1924) et J. KENYON. *Nature*, **117**, p. 304 (1926).

trôlé leur procédé par une application à une série de mesures. La méthode de MM. Bruhat et Chatelain <sup>(1)</sup> nous paraît avoir surtout l'avantage, qui est commun avec la méthode photométrique de Dobson, qu'on a à ramener à l'égalité deux faisceaux, pendant qu'il s'écoule un temps négligeable entre les deux mesures, ce qui élimine l'influence des variations de la source. MM. Bruhat et Chatelain se sont aussi préoccupés d'éliminer les défauts provenant du réglage géométrique des faisceaux.

### Mesures de contrôle d'absorption sur quelques solutions servant comme étalon.

J'ai cru prudent de soumettre de temps en temps mon spectrophotomètre à un contrôle en mesurant l'absorption de quelques solutions très stables au point de vue photométrique. C'est d'ailleurs par ces solutions que j'avais commencé les mesures d'absorption dans le but de m'assurer du bon fonctionnement de l'appareil et que les cuves n'occasionnaient pas d'erreur. J'ai choisi, entre autres, les solutions d'azobenzol dans l'alcool : elles ont souvent servi à d'autres physiciens et permettent par conséquent un contrôle facile, elles suivent, en outre, pour de faibles concentrations, la loi de Beer.

#### *Absorption des solutions diluées d'azobenzol*



(Poids moléculaire 182,095)

dans l'alcool éthylique ( $\text{C}^2\text{H}_5 - \text{OH}$ ).

L'azobenzol employé était un produit « pur pour analyses » de la maison Poulenc frères, à Paris. L'alcool à 96° a été distillé sur de la chaux, puis employé comme solvant.

J'ai préparé une première solution en dissolvant 0 gr. 2 d'azobenzol dans une quantité suffisante d'alcool et j'ai porté

(1) G. BRUHAT et P. CHATELAIN, *C. R.* 193 (1932), p. 370.

le volume de la solution à 100 cm<sup>3</sup>, en ajoutant l'alcool nécessaire. Cette première solution m'a servi à obtenir les concentrations utilisées, qui ont été réalisées en ajoutant à un nombre déterminé de centimètres cubes d'une solution plus concentrée le volume nécessaire d'alcool.

On a employé pour la pesée une balance sensible au dix-millième de gramme et pour la mesure des volumes des burettes soigneusement calibrées et graduées que j'ai vérifiées au moyen de la balance et qui pouvaient donner 0 cm<sup>3</sup> 05 sur un volume total de 30 cm.

La température, pendant la préparation des solutions, était voisine de 18° C.

L'erreur relative maximum possible sur la concentration, due aux opérations répétées, ne pouvait, dans ces conditions, dépasser 0,01.

Pendant les mesures d'absorption, la température s'est maintenue à la même valeur (18° C.). Des variations de quelques degrés ont d'ailleurs une influence négligeable.

Dans le tableau suivant se trouvent les valeurs des courants  $I_1$ , relevées avec la cuve remplie d'alcool (solvant) et celles de courant  $I_2$  relevées avec la cuve contenant la solution.

La lumière employée est celle de la raie bleu-indigo du mercure ( $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ) fournie par l'arc à vapeur de mercure Heraeus. Les cuves d'épaisseur égale  $d = 1 \text{ cm. } 492$ , étaient fermées par des fenêtres de verre.

La colonne  $\frac{I_1}{I_2}$  donne les valeurs des opacités apparentes ou brutes, mais ces valeurs n'ont pas besoin d'être corrigées, car les fenêtres des cuves ont le même pouvoir réflecteur d'une part, aux surfaces verre-air, de l'autre, aux surfaces verre-liquide, la solution et le solvant ayant des indices extrêmement voisins par suite de la faible concentration de la première (voir p. 39). Je m'en suis d'ailleurs assuré par des expériences préliminaires, en mesurant le courant sans

TABLEAU VI

| $c$<br>Conc.<br>g./litre         | $\gamma$<br>conc. ;<br>molg./litre | $I_1 \cdot 10^{12}$ | $I_2 \cdot 10^{12}$ | $\frac{I_1}{I_2}$ | $\Delta = \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{1}{\gamma d}$ | $\varepsilon = \frac{\Delta}{\gamma d}$ | $\varepsilon - \varepsilon_m$ | Erreur<br>relat. o/o |
|----------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| 0,2                              | 0,0010983                          | 4,025               | 0,598               | 6,7309            | 0,82807                                    | 609,75               | 504,91                                  | + 1,26                        | + 0,21               |
| 0,1                              | 0,0005491                          | 4,025               | 1,5525              | 2,5926            | 0,41374                                    | 1219,50              | 504,55                                  | + 0,90                        | + 0,38               |
| 0,05                             | 0,0002745                          | 4,025               | 2,507               | 1,6055            | 0,20561                                    | 2439,00              | 501,48                                  | - 2,17                        | - 0,43               |
| Moyenne : $\varepsilon_m$ 503,65 |                                    |                     |                     |                   |                                            |                      |                                         |                               |                      |

Tableau VI. Absorption de l'azobenzol en solution dans l'alcool sous diverses concentrations.  
 Température :  $t = 18^\circ\text{C}$ ; cuves d'épaisseur :  $d = 1,492 \text{ cm.}$ ;  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ; arc à vapeur de mercure Héraëus.

cuve, ensuite avec cuve vide, puis avec la cuve remplie d'alcool.

Pour contrôler l'identité de comportement des deux faces de chaque fenêtre, j'ai fait divers essais en plaçant tantôt l'une, tantôt l'autre des faces en contact avec le liquide. En faisant repolir les surfaces, lorsque je constatais une différence de réflexion, j'ai pu obtenir assez rapidement des résultats tout à fait satisfaisants.

Les autres colonnes du tableau donnent les diverses expressions qui interviennent dans le calcul du coefficient d'extinction moléculaire  $\varepsilon$  :

La valeur moyenne  $\varepsilon_m = 503,65$  du coefficient d'extinction moléculaire ne diffère des valeurs obtenues pour ce coefficient  $\varepsilon$ , en partant des diverses concentrations, que des petites quantités inscrites dans l'avant-dernière colonne. Ces différences, rapportées à la valeur moyenne, ne représentent que des erreurs relatives plus petites que 0,5 o/o, comme l'indique la dernière colonne. La loi de Beer se trouve vérifiée. La valeur 503,65 diffère peu de celle que donne H. v. Halban et qui est 496.

*Absorption des solutions de bichromate de potassium dans l'eau.* — La substance était un produit « pur pour analyses » de la maison « Poulenc frères », à Paris. Je l'ai fait recristalliser dans de l'eau distillée avant d'en faire des solutions. Celles-ci ont été employées toujours dès leur préparation, quoique les mesures de Bovis aient montré que ces solutions s'altèrent très peu. J'ai employé la lumière de la raie 4 358 Å séparée dans le spectre d'un arc à vapeur de mercure Heraëus alimenté sous 22 volts et 3 ampères. L'épaisseur de la cuve était  $d = 0$  cm. 85 et la température à laquelle ont été effectuées les mesures, 18° C. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant (Tableau VII) :

J'ai indiqué dans le tableau les différences de potentiel  $V_1$  et  $V_2$  elles-mêmes (calculées d'après les longueurs  $l_1, l_2$ ,

TABLEAU VII

| Conc.                                    | $V_1$ | $V_2$  | $\frac{V_1}{V_2}$ | $\text{Log}_{10} \frac{V_1}{V_2}$ | $\frac{1}{cd}$ | $\varepsilon = \frac{1}{cd} \text{Log}_{10} \frac{V_1}{V_2}$ | $\varepsilon_m - \varepsilon$ | $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m}$ |
|------------------------------------------|-------|--------|-------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\frac{1 \text{ g.}}{2000 \text{ cm}^3}$ | 4,847 | 0,851  | 5,70              | 0,756                             | 2354           | 1780                                                         | + 9                           | + 0,5                                               |
| $\frac{1 \text{ g.}}{1500 \text{ cm}^3}$ | 4,847 | 0,464  | 10,446            | 1,019                             | 1764           | 1798                                                         | - 9                           | - 0,5                                               |
| $\frac{1 \text{ g.}}{1000 \text{ cm}^3}$ | 4,847 | 0,145  | 33,379            | 1,523                             | 1177           | 1793                                                         | - 4                           | - 0,222                                             |
| $\frac{1 \text{ g.}}{500 \text{ cm}^3}$  | 4,847 | 0,0045 | 1077,111          | 3,032                             | 588,5          | 1784                                                         | + 5                           | + 0,278                                             |
| Ensemble : $\varepsilon_m = 1789$        |       |        |                   |                                   |                |                                                              |                               |                                                     |

Tableau VII. Absorption des solutions de Bichromate de potassium dans l'eau sous diverses concentrations. Température  $t = 18^\circ \text{C}$  ; cuve d'épaisseur :  $d = 0,85 \text{ cm}$  ;  $\lambda = 4358 \text{ \AA}$  ; arc à vapeur de mercure Héraëus.

prises sur les potentiomètres). Leur rapport est évidemment celui des courants de compensation qui circulent dans la grande résistance  $R = 7,10^{10} \Omega$ . Il faut aussi remarquer que le coefficient  $\varepsilon$  ne se rapporte plus ici au nombre  $N$  (d'Avogadro) de molécules, la concentration n'étant pas exprimée en molécules-gramme par litre.

La loi de Beer est complètement vérifiée pour des concentrations comprises entre  $\frac{1 \text{ g.}}{500 \text{ cm}^3}$  et  $\frac{1 \text{ g.}}{2000 \text{ cm}^3}$ , le coefficient d'extinction  $\varepsilon$  restant constant à moins de 1 o/o près. C'est ce qu'on constate par l'examen de la colonne  $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m}$  qui donne les écarts relatifs du coefficient  $\varepsilon$  trouvé dans chaque cas par rapport à la valeur moyenne  $\varepsilon_m$  de ce coefficient déduite des résultats concernant les diverses concentrations.

*Etudes d'absorption sur des solutions de sulfate cuivrique* ( $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$ ; poids moléculaire: 249,64). — Je présente dans les tableaux suivants les résultats obtenus avec deux solutions de sulfate cuivrique, que j'ai étudiées en faisant varier divers éléments qui peuvent influencer la précision des mesures. Mon choix s'est arrêté tout d'abord sur cette substance parce que des travaux antérieurs (1) effectués par diverses méthodes, avaient établi que la loi de Beer est vérifiée avec les solutions aqueuses de ce sel pour n'importe quelle concentration. Les excellentes vérifications qui ont été faites, il y a déjà longtemps, par Grünbaum (1) de l'invariance de son coefficient d'extinction moléculaire, confirmées plus récemment par Bovis (1) sont d'accord avec les résultats que je présente. Ceux-ci m'ont permis de mettre en évidence l'augmentation des erreurs expérimentales avec la transparence, avec la dilution, avec le manque de sensibilité de l'instrument excité par le rayonnement, comme il résulte de l'examen des tableaux VIII à XI.

(1) Voir plus loin.

Le produit « pur pour analyses », de la maison « Poulenc frères », à Paris, a été recristallisé dans de l'eau bidistillée.

Les conditions dans lesquelles les mesures ont été faites sont indiquées sous chaque tableau. Je fais toutefois remarquer spécialement que la source employée n'était plus un arc à vapeur de mercure, mais une lampe Philips à ruban de tungstène donnant un spectre continu dans lequel je séparais des faisceaux de 20 à 30 angströms au moyen d'une fente  $f_2$  (fig. 1) ayant pour dimensions 0 cm. 04  $\times$  0 cm. 5.

La première colonne indique les longueurs d'onde du milieu de la région spectrale utilisée, elles sont exprimées en unités d'angström. La seconde donne en millimètres les longueurs prises sur le potentiomètre pour compenser les courants photoélectriques  $I_2$  mesurant l'énergie transmise par le milieu absorbant. Dans la troisième, j'ai inscrit le nombre de millimètres  $n$  correspondant à 1 volt sur le potentiomètre pour le réglage utilisé. La quatrième colonne donne les opacités, la cinquième le coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$ , grandeur dont la connaissance est le but des mesures <sup>(1)</sup>.

Les valeurs inscrites dans les tableaux précédents sont pour  $I_2$  des moyennes de 4 pointés pour chaque  $\lambda$ , les mesures étant faites alternativement pour  $I_2$  et pour  $I_1$  que j'avais soin de ramener toujours rigoureusement à la valeur initiale. Les valeurs de  $I_2$  utilisées ne différaient jamais entre elles de plus de 1 0/0,

L'examen du tableau VIII (région spectrale comprise entre 5600 et 5000 Å) montre que pour des énergies  $I_2$  transmises peu différentes, l'erreur totale possible est plus petite quand l'opacité  $\frac{I_1}{I_2}$ , reste comprise entre 1,5 et 3. L'erreur diminue aussi quand l'énergie transmise  $I_2$  aug-

(1) Pour les notations, voir les chapitres précédents.

TABLEAU VIII

| $\lambda$ | $I_2 nR = l'_2$ | $n$  | $\frac{I_1}{I_2}$ | $\varepsilon = \frac{1}{\gamma d} \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ |
|-----------|-----------------|------|-------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 5600      | 32              | 2350 | 5,500             | 0,127                                                              | 0,042                              |
| 5500      | 99              | 2350 | 3,232             | 0,087 <sub>5</sub>                                                 | 0,024                              |
| 5400      | 116             | 2350 | 2,457             | 0,067 <sub>1</sub>                                                 | 0,018                              |
| 5300      | 153             | 2375 | 1,794             | 0,043 <sub>7</sub>                                                 | 0,038                              |
| 5200      | 276             | 2375 | 1,485             | 0,029 <sub>5</sub>                                                 | 0,028                              |
| 5100      | 261             | 1175 | 1,245             | 0,016 <sub>3</sub>                                                 | 0,032                              |
| 5000      | 370             | 1175 | 1,184             | 0,012 <sub>5</sub>                                                 | 0,031                              |

Tableau VIII. Solution de  $(\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O})$  dans l'eau, conc.  $\gamma = 1,954$  eq. g./litre ; épaisseur de la cuve  $d = 2,984$  cm. ; température  $18^\circ\text{C}$ . Fenêtres :  $F_1 = 0,04 \times 0,5$  cm. ;  $F_2 = 0,04 \times 0,5$  ;  $R = 7.10^{10}\Omega$ .  $\frac{1}{\gamma d} = 0,172$ . Lampe à ruban de tungstène sous (12-14 amp.).

mente ; l'erreur sur la mesure pour  $\lambda = 5200 \text{ \AA}$  est plus petite bien que  $\frac{I_1}{I_2}$  ait diminué.

Le tableau IX se rapporte à la région spectrale comprise entre  $4900 \text{ \AA}$  et  $4300 \text{ \AA}$  pour laquelle la solution est peu absorbante. Pour pouvoir être aussi près que possible de  $\frac{I_1}{I_2} = 1,5$  il a fallu ici prendre une épaisseur de liquide plus grande. Des raisons de commodité opératoire n'ont pas permis de dépasser 10 cm. L'absorption reste néanmoins faible et l'erreur relative totale, en supposant les conditions les

plus défavorables, augmente jusqu'à vers 11 0/0 quand  $\frac{I_1}{I_2}$  atteint la valeur 1,071.

TABLEAU IX

| $\lambda$ | $I_2 nR = l'_2$ | $n$ | $\frac{I_1}{I_2}$ | $\varepsilon = \frac{1}{\gamma d} \log_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ |
|-----------|-----------------|-----|-------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 4900      | 268             | 783 | 1,399             | 0,0075                                                       | 0,018                              |
| 4800      | 315             | 783 | 1,254             | 0,0050                                                       | 0,021                              |
| 4700      | 327             | 783 | 1,199             | 0,0040 <sub>5</sub>                                          | 0,026                              |
| 4600      | 327             | 783 | 1,147             | 0,0030 <sub>5</sub>                                          | 0,033                              |
| 4500      | 304             | 783 | 1,095             | 0,0020                                                       | 0,046                              |
| 4400      | 251             | 783 | 1,076             | 0,001 <sub>6</sub>                                           | 0,068                              |
| 4300      | 168             | 783 | 1,071             | 0,0015 <sub>5</sub>                                          | 0,106                              |

Tableau IX. Solution de  $(\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O})$  dans l'eau. Mêmes conditions que précédemment sauf l'épaisseur qui est ici  $d = 10$  cm., d'où  $\frac{1}{\gamma d} = 0,051125$ .

Les tableaux X et XI concernent une solution de concentration moitié de la précédente. Les mêmes remarques sont valables; l'accroissement de l'erreur théoriquement possible va jusqu'à 32 0/0, pour la région de grande transparence, malgré l'épaisseur 10 cm. de la couche absorbante.

Dans les quatre tableaux on peut constater l'augmentation de  $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$  quand la concentration diminue et l'expliquer par la

diminution de  $\frac{I_1}{I_2}$ . Les erreurs indiquées sont des maxima qu'on est loin d'atteindre en pratique. Lorsqu'on répète plusieurs fois une même mesure la moyenne des résultats fournit des valeurs beaucoup plus concordantes.

TABLEAU X

| $\lambda$ | $I_2 n R = I'_2$ | $n$  | $\frac{I_1}{I_2}$ | $\varepsilon = \frac{1}{\gamma d} \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ |
|-----------|------------------|------|-------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 5600      | 76               | 2350 | 2,315             | 0,125                                                              | 0,045                              |
| 5500      | 176              | 2350 | 1,818             | 0,089 <sub>1</sub>                                                 | 0,030                              |
| 5400      | 183              | 2550 | 1,561             | 0,066 <sub>3</sub>                                                 | 0,024                              |
| 5300      | 205              | 2350 | 1,342             | 0,043 <sub>0</sub>                                                 | 0,063                              |
| 5200      | 238              | 2350 | 1,214             | 0,028 <sub>8</sub>                                                 | 0,054                              |

Tableau X. Solution de  $(\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O})$  dans l'eau, concentration  $\gamma = 0,977$  éq. g./litre; épaisseur de la cuve  $d = 2,984$  cm. Température  $t = 18^\circ\text{C}$ ; Fentes :  $F = 0,04$  cm.  $\times 0,5$  cm.;  $F_2 = 0,04$  cm.  $\times 0,5$ ;  $R = 7.10^{10}\Omega$ ;  $\frac{1}{\gamma d} = 0,343$ ; Lampe à ruban de tungstène sous 12-14 ampères.

En comparant les diverses valeurs de  $\varepsilon$  figurant dans les tableaux VIII à XI pour les deux concentrations et pour les deux épaisseurs étudiées on se rend compte que les  $\varepsilon$  obtenus pour le même  $\lambda$  sont peu différents de leur valeur moyenne  $\varepsilon_m$  et que l'erreur probable  $\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m}$ , en prenant  $\varepsilon_m$  comme coefficient d'extinction moléculaire, n'est que de l'ordre du centième (il dépasse rarement 2 o/o, même dans les

régions de grande transparence). On voit en même temps que le coefficient d'extinction moléculaire des solutions employées ne dépend ni de la concentration (loi de Beer) ni de l'épaisseur (loi de Lambert).

TABLEAU XI

| $\lambda$ | $I_2 nR = I'_2$ | $n$  | $\frac{I_1}{I_2}$ | $\varepsilon = \frac{1}{\gamma d} \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ | $\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ |
|-----------|-----------------|------|-------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 5100      | 224             | 1175 | 1,451             | 0,016 <sub>55</sub>                                                | 0,023                              |
| 5000      | 332             | 1175 | 1,319             | 0,012 <sub>30</sub>                                                | 0,021                              |
| 4900      | 319             | 783  | 1,176             | 0,007 <sub>20</sub>                                                | 0,032                              |
| 4800      | 351             | 783  | 1,125             | 0,005 <sub>25</sub>                                                | 0,044                              |
| 4700      | 359             | 783  | 1,092             | 0,003 <sub>00</sub>                                                | 0,058                              |
| 4600      | 351             | 783  | 1,067             | 0,002 <sub>95</sub>                                                | 0,074                              |
| 4500      | 318             | 783  | 1,047             | 0,002 <sub>05</sub>                                                | 0,116                              |
| 4400      | 260             | 783  | 1,029             | 0,001 <sub>70</sub>                                                | 0,204                              |
| 4300      | 174             | 783  | 1,035             | 0,001 <sub>50</sub>                                                | 0,317                              |

Tableau XI. Solution de  $(\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O})$  dans l'eau. Mêmes conditions que précédemment, sauf l'épaisseur qui est ici  $d = 10 \text{ cm.}$ , d'où

$$\frac{1}{\gamma d} = 0,2045.$$

Les valeurs  $\varepsilon_m$  ont servi au tracé de la courbe suivante (fig. 8) qui représente la variation du coefficient

d'extinction moléculaire du sulfate cuivrique en solution dans l'eau, en fonction de la longueur d'onde de la lumière absorbée.

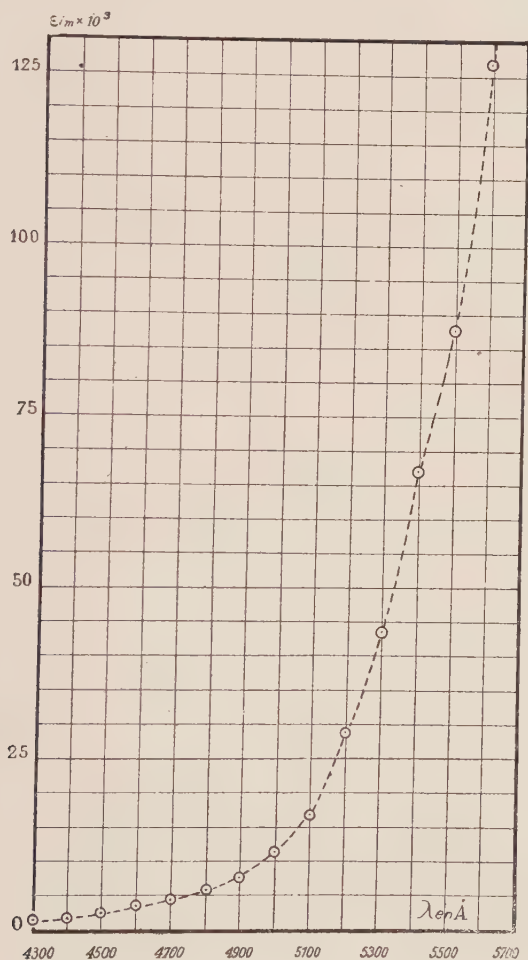


Fig. 8. — Variation du coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  avec la longueur d'onde de la lumière absorbée pour les solutions de sulfate cuivrique dans l'eau à la température de 18° C.

Les valeurs de  $\epsilon_m$  peuvent se ranger parmi celles qu'ont données Evan (1), Grünbaum (2), Müller (3), Moore (4), Houstoun (5) et Bovis (6) pour prouver l'invariance du coefficient d'extinction moléculaire avec la concentration dans les solutions de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . En admettant la théorie de la dissociation électrolytique, cette invariance doit être considérée comme la preuve que la molécule et l'ion cuivrique ont le même  $\epsilon$ , ou bien comme on tend à l'admettre plus volontiers aujourd'hui avec Bjerrum (7), Debye (8) et leurs collaborateurs, que la dissociation d'un tel sel en solution est totale. Muller (9) a vérifié sur divers sels cuivriques, qu'en dessous d'une certaine dilution le coefficient d'extinction moléculaire devient constant et précisément égal à la valeur que fournissent les solutions de sulfate cuivrique. La loi de Beer peut être vérifiée pour tout un domaine de concentrations inférieures.

Nous reviendrons en parlant des solutions de chlorure cuivrique sur les écarts que les sels autres que le sulfate manifestent avec la loi de Beer, lorsque leur concentration n'est pas très faible. D'ailleurs même pour le sulfate cuivrique on est amené à penser que les ions en lesquels la molécule du sel se dissocie ne sont pas simplement  $\text{Cu}$  et  $\text{SO}_4^{--}$ . L'addition d'acide sulfurique à une solution de sulfate cuivrique fait baisser l'absorption. Ce fait, joint à la constatation que le sulfate anhydre est incolore conduit Fajans (10) à soutenir

(1) T. EWAN, *Phil. Mag*, 5, 33 (1892), p. 317.

(2) F. GRÜNBAUM, *Ann. der Physik*, 4<sup>e</sup> série, 12 (1903), p. 776.

(3) E. MÜLLER, *Ann. der Physik*, 4<sup>e</sup> série, 12 (1903), p. 775 et *Ann. der Physik*, 4<sup>e</sup> série, 21 (1906), p. 531.

(4) MOORE, *Zeitschrift f. ph. ch.*, 55 (1906).

(5) HOUSTOUN, *Proc. Roy. Soc. Edinbourg*, 32, 46 (1912).

(6) P. BOVIS, *Ann. de Ph.* (1928).

(7) BJERRUM, *Zeitsch. f. Electrochemie*, 24, 321 (1918).

(8) DEBYE und HÜCKEL, *Physikalische Zeitschrift*, 24, 185, (1923).

(9) E. MÜLLER, *Ann. der Physik*, 4<sup>e</sup> série, 12 (1903), p. 767-786.

(10) FAJANS, *Naturwissenschaften*, 11, 165 (1923).

que l'ion cuivrique  $\text{Cu}^{++}$  n'est pas absorbant dans le visible et que la couleur bleue des sels dilués tient à ce que l'ion  $\text{Cu}^{+}$  y est associé à un nombre donné de molécules d'eau  $[\text{Cu}, 4\text{H}_2\text{O}]$  par exemple, ce qui déformerait la couche électronique de l'ion.

Ajoutons que R. Macke et H. Ley <sup>(1)</sup>, qui ont effectué avec  $\text{SO}_4\text{Cu}$  des mesures dans l'infra-rouge jusqu'à  $\lambda = 1,5 \mu$  ont vu que les solutions continuaient à suivre la loi de Beer jusque dans ce domaine spectral, avec un maximum d'absorption dans le spectre infra-rouge. Les mêmes auteurs, étendant d'autre part leur étude dans l'ultra-violet jusque vers  $0,2 \mu$ , trouvent également dans ce domaine un accroissement de l'absorption, mais cette fois-ci avec des écarts avec la loi de Beer. Pour expliquer ces écarts, qu'avaient signaler aussi d'autres auteurs <sup>(2)</sup>, il faut intervenir des considérations statistiques. Mais comme dans l'ultra-violet les impuretés peuvent jouer un très grand rôle et fausser les résultats de nouvelles mesures sont nécessaires avant de conclure. Les auteurs cités annoncent eux-mêmes de nouveaux essais.

*Absorption des solutions aqueuses de chlorure cuivrique* ( $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Poids moléc. : 170,522. — L'absorption du chlorure cuivrique en solution a déjà fait l'objet de quelques études. Les divers auteurs ont eu recours tantôt à des mesures visuelles d'absorption <sup>(3)</sup>, tantôt à des méthodes photographiques <sup>(4)</sup>. Tous s'accordent à affirmer que

<sup>(1)</sup> R. MECKE et H. LEY, *Zeitschr. f. ph. ch.*, CXL, p. 385 (1924).

<sup>(2)</sup> H. LEY et HEGGE, *Ber. d. d. chem. ges.*, 48, 70 (1916); K. SCHAEFER, *Zeitschrift. f. Wiss. Phot.*, 17, 204 (1918); W. GROSS, *Zeitschrift. f. Electrochemie*, 30, 18 (1924).

<sup>(3)</sup> E. MULLER, *Ann. der Physik*, 12, 4<sup>e</sup> série, pp. 767-786 (1903); 21, 4<sup>e</sup> série, pp. 515-534 (1906).

<sup>(4)</sup> R. A. HOUSTON, *Edinburgh Proc.*, 32, pp. 40-49 (1912); CH. S. GARRETT, *Journal Chem. Soc.*, 103, pp. 1443-1444 (1913), *Zeitschrift. f. Electrochemie*, 19, p. 17 (1913); A. R. BROWN, *Edinburgh. Proc.*, 33, pp. 44-48 (1913); P. BOVIS, *Annales de Physique*.

l'absorption s'écarte de la loi de Beer. La question est donc ici plus complexe que pour le sulfate cuivrique. La plupart des auteurs se contentent d'obtenir des photographies de spectres d'absorption. Sur celles-ci on peut facilement constater les régions d'opacité et de transparence, mais non mesurer avec quelque précision l'absorption du milieu soumis à l'expérience. Elles sont précieuses pour une étude préliminaire.

On trouve en particulier dans l'atlas de Uhler et Wood <sup>(1)</sup> une étude de l'absorption des solutions de  $\text{CuCl}_2$  faite avec divers solvants qui permet de fixer à peu près les diverses régions intéressées par ce phénomène. Mais la comparaison des spectres obtenus en faisant varier soit la température, soit l'épaisseur, soit la concentration du corps étudié ne fournit que des estimations assez aléatoires.

Il n'y a pas longtemps P. Bovis <sup>(2)</sup> a cependant étudié le spectre du chlorure cuivrique en solutions aqueuses en mesurant les absorptions du corps en question par l'intermédiaire du noircissement des plaques photographiques qui s'effectue conformément à la loi de Schwartzschild. Il mesure visuellement ce noircissement au microphotomètre.

Bien que la connaissance précise du coefficient d'extinction moléculaire d'une solution ait été reconnue nécessaire déjà du temps de Beer, la précision médiocre de toutes les méthodes visuelles ne permettait pas de pousser bien loin les études sur ce sujet. C'est depuis l'introduction des cellules photo-électriques que l'on peut, avec plus de chances de succès étudier ainsi de telles solutions dont la constitution est encore peu connue. Des travaux comme ceux de H. v. Halban et de ses collaborateurs aboutissent à postuler l'existence dans les solutions qui s'écartent de la loi de Beer (et préci-

<sup>(1)</sup> UHLER et WOOD, Atlas de spectres d'absorption, *Publ. Carnegie*, May 1907, Washington.

<sup>(2)</sup> P. BOVIS, *Ann. de Physique* X, 1928, p. 233-344.

sément pour rendre compte de ces anomalies), d'éléments nouveaux, ions complexes ou molécules.

C'est dans le but d'étudier par voie photoélectrique un écart du coefficient d'extinction moléculaire pour les solutions de  $\text{CuCl}^2$ , que j'ai entrepris l'étude qui forme l'objet de ce chapitre.

J'ai étudié la variation du coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  de trois manières différentes :

1° En faisant varier la concentration  $\gamma$  en  $\text{CuCl}^2$ .

2° En faisant varier la concentration  $\gamma'$  en  $\text{NaCl}$  de la solution à concentration constane en  $\text{CuCl}^2$ .

3° En faisant varier la concentration  $\gamma'$  en  $\text{NaCl}$  et la concentration  $\gamma$  en  $\text{CuCl}^2$  de manière à avoir une concentration moléculaire totale  $\gamma + \gamma'$  constante.

Le dissolvant employé a été l'eau distillée et la température des expériences voisine de 20° C. De petites variations (de 2 à 3 degrés) de celle-ci se sont d'ailleurs montré sans influence appréciable sur les mesures.

Le produit cristallisé ( $\text{CuCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ) de la maison Rousseau à Paris a été plusieurs fois recristallisé dans de l'eau bidistillée. Les solutions fortement concentrées restent parfaitement limpides si on leur ajoute une goutte d'acide chlorhydrique. Il est parfois nécessaire d'ajouter cette goutte afin de faciliter la dissolution du sel. Les solutions ainsi obtenues présentent des couleurs différentes : les solutions peu concentrées sont bleues, l'accroissement de la concentration les fait virer progressivement au vert. Le même effet est obtenu en ajoutant à une solution bleue de  $\text{CuCl}^2$  des quantités croissantes d'un sel non absorbant, avec lequel le  $\text{CuCl}^2$  n'entre pas en réaction, tel le  $\text{NaCl}$ . Ce dernier phénomène m'ayant fait supposer que le coefficient d'extinction moléculaire  $\epsilon$  pourrait ne dépendre que de la concentration totale  $\gamma + \gamma'$ , j'ai fait la 3° série d'expériences dans laquelle la somme des concentrations reste constante. La technique

employée dans ces études est celle qu'on a décrite à la page 39 et qui dispense de toute correction.

C'est ainsi que j'ai mesuré  $I_1$  en plaçant sur le faisceau  $F_1$  les fenêtres de la cuve collées au moyen de quelques gouttes de la solution absorbante étudiée. De cette façon l'épaisseur de la couche liquide comprise entre les fenêtres était réduite à quelques microns et par conséquent négligeable par rapport à l'épaisseur ( $x_2 = 1$  cm. 492) de la cuve, remplie de la même solution, que je plaçais ensuite sur le même faisceau pour mesurer  $I_2$ . Afin que le liquide qui colle les fenêtres ne s'évapore pas pendant la durée de la mesure de  $I_1$ , une couche de paraffine était appliquée sur tout le pourtour. Cette précaution n'est pas nécessaire avec la cuve fermée par un bouchon. Les valeurs  $I_1$  et  $I_2$  ainsi obtenues, transmises par les épaisseurs  $x_1$  et  $x_2$  correspondantes des couches absorbantes de la solution étudiée, satisfont à la relation :

$$\frac{I_1}{I_2} = 10^{\epsilon \cdot \gamma (x_1 - x_2)}$$

ou encore, comme  $x_1$  est très petit, à la relation suivante, plus simple, donnant le coefficient d'extinction moléculaire :

$$\epsilon = \frac{\text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}}{\gamma \cdot x_2}$$

Le rapport des courants  $I_1$  et  $I_2$  est exprimé comme d'habitude par celui des longueurs  $l_1$  et  $l_2$ . La concentration  $\gamma$  (ou  $\gamma'$ ) est exprimée en équivalents-gramme par litre et l'épaisseur, toujours désignée par  $x$ , est exprimée en centimètres. Pour vérifier la loi des concentrations (Beer) j'ai utilisée une épaisseur unique (1 cm. 492); pour vérifier celle des épaisseurs (Lambert-Bouguer), j'ai utilisé deux épaisseurs (1 cm. 492 et  $2 \times 1$  cm. 492).

J'ai commencé par vérifier la loi des épaisseurs. La vérification a été satisfaisante. J'ai donc pu être certain dans la suite qu'aucun écart avec la loi des concentrations ne pro-

venait du défaut de monochromatisme du faisceau de lumière employé.

La source était une lampe Philips à ruban de tungstène, alimentée par le courant secondaire (12-14 ampères) d'un

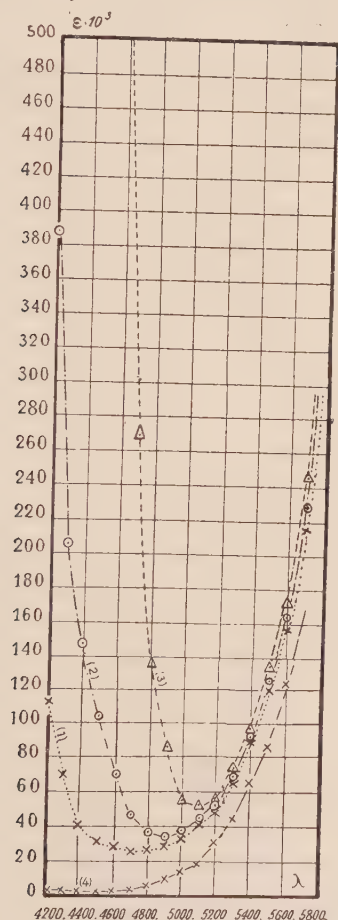


Fig. 9. — Absorption des solutions de  $\text{CuCl}_2$ , variation de  $\varepsilon$  avec la concentration  $\gamma$  : (1)  $\gamma = 1,173$  éq.g./litre ; (2)  $\gamma = 2,345$  éq.g./litre ; (3)  $\gamma = 4,691$  éq.g./litre. (4) Courbe du sulfate cuivrique reproduite ici.

transformateur à fuites magnétiques variables à volonté, dont le primaire était branché sur le secteur (110 v.). Les fentes  $F_1$  et  $F_2$  égales avaient pour dimensions 0 cm. 04 et 0 cm. 5.

*Première série* (fig. 9). — Les concentrations employées ont été entre elles comme 1, 2 et 4 elles correspondaient à 1,173, 2,346 et 4,692 équivalents-gramme par litre, la température était d'environ 25°. En opérant sous les deux épaisseurs indiquées ci-dessus, on constate que l'on obtient des valeurs de  $\epsilon$  assez concordantes pour toutes les régions du spectre : la loi des épaisseurs est vérifiée. Celle des concentrations ne l'est pas, car  $\epsilon$  subit des variations quand on substitue l'une à l'autre les trois concentrations indiquées. On peut vérifier sur les courbes qui représentent les valeurs de  $\epsilon$  en fonction de  $\lambda$  les trois remarques suivantes :

1° Du côté des grandes longueurs d'onde le coefficient  $\epsilon$  relatif à une longueur d'onde donnée  $\lambda$  varie très peu avec la concentration  $\gamma$  ;

2° Du côté des petites longueurs d'onde,  $\epsilon$  varie très vite avec la concentration  $\gamma$  ;

3° Pour toutes les longueurs d'onde  $\lambda$  employés (de 4 200 Å à 5 600 Å), cette variation est une augmentation de  $\epsilon$  avec la concentration.

Ces résultats sont bien d'accord avec ceux qu'ont trouvés les auteurs cités et spécialement avec ceux de E. Muller (1).

D'après Knohlauch et Ostwald, pour des solutions assez diluées, d'un sel de cuivre quelconque l'extinction moléculaire devrait être la même et indépendante de l'anion. On devrait donc retrouver avec les solutions de  $\text{CuCl}_2$  très diluées la courbe trouvée avec les solutions de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . Les courbes obtenues pour les solutions de  $\text{CuCl}_2$  ont en effet du côté du rouge la même allure que celle du sulfate cuivrique, quoi-

(1) E. MULLER, *Ann. der Physik.*, 12, 4<sup>e</sup>, pp. 767-786 (1903) et 21, pp. 530-531 (1906).

qu'elles restent pourtant un peu au-dessus de cette dernière. Du côté des ondes courtes, l'écart avec la courbe de  $\text{SO}^4\text{Cu}$  est très grand : il apparaît une forte bande d'absorption qui s'étend jusque dans l'ultra-violet, comme l'ont vérifié entre autres R. Macke et H. Ley. Cette bande d'absorption détermine la couleur verte des solutions concentrées de  $\text{CuCl}_2$ .

L'écart constaté entre les solutions concentrées de  $\text{CuCl}_2$  et celles de  $\text{CuSO}_4$  que j'ai étudiées s'expliquerait, comme on l'a proposé, en admettant que pour de fortes concentrations il apparaîtrait dans le liquide des éléments nouveaux à côté d'ions cuivriques plus ou moins hydratés, notamment des anions complexes contenant une partie de cuivre (autocomplexes), l'équilibre entre ces deux formes d'associations d'ions et de molécules se déplaçant avec la concentration, tantôt en faveur des anions complexes, quand la concentration augmente, tantôt en faveur des cations hydratés, quand elle baisse.

Ce déplacement de l'équilibre n'exige pas nécessairement la conservation de deux espèces d'ions seulement, il peut apparaître, suivant la concentration, des éléments de complexité diverse. Rien qu'avec deux espèces d'ions contenant du cuivre, coexistant en solution et possédant des pouvoirs absorbants différents, les coefficients d'extinction de ces deux ions s'ajoutant, il résulte évidemment de leur proportion variable un écart avec la loi de Beer quand varie la concentration.

Un fait digne d'être retenu est que ce que l'on croyait être la courbe limite pour l'ion cuivre ne paraît pas l'être en réalité, R. Macke et H. Ley ont fait varier la concentration des solutions de  $\text{CuCl}_2$  sur une très grande étendue — depuis 1 mol./litre jusqu'à 0,005 mol. par litre. Ils ont obtenu successivement des courbes s'approchant de la courbe du sulfate cuivrique, qu'ils ont atteinte pour une concentration égale à 0,05 mol./litre en  $\text{CuCl}_2$ . Mais pour des concentrations plus faibles la courbe descend, d'après eux en-dessous de celle du

sulfate cuivrique, tandis que des mesures faites sur le sulfate cuivrique à une concentration dix fois plus faible (0,005 mol./litre) fournissent encore la courbe constante du sulfate de cuivre.

Trouverait-on avec des solutions beaucoup plus diluées de sulfate cuivrique un abaissement de la courbe semblable à celui que Macke et Ley ont observé avec le  $\text{CuCl}_2$ ? Dans ce cas, on pourrait penser que les éléments ioniques limites des solutions des sels de cuivre seraient ceux que mettrait alors en évidence cette absorption moindre.

Mais n'est-il pas naturel, dans l'état actuel des données expérimentales de se borner à penser que les courbes superposables d'absorption obtenues avec des solutions déjà assez diluées des divers sels cuivriques représentent l'absorption par un ion cuivrique commun à tous? Les variations ultérieures d'absorption par dilution constatées dans certains cas pourront être interprétés plus tard quand les données expérimentales seront plus complètes.

Des explications des phénomènes ici résumés ont été tentées. On y a fait intervenir des ions complexes dont on a même précisé la formule, ce qu'on ne pouvait évidemment tenter avec les données de l'absorption seule. On a fait état par exemple des variations d'absorption que l'ion cuivrique doit théoriquement subir lorsqu'un nombre plus ou moins grand de molécules d'eau lui est associé. On a imaginé d'autre part que le cuivre peut dans certaines conditions de concentration assez élevée exister à la fois dans les cations et dans les anions, la proportion de ces deux sortes d'ions (à supposer qu'il n'en existe qu'un de chaque groupe) devant varier en sens inverse, et, plus précisément, la concentration relative des anions devant augmenter, au moins entre certaines limites, avec la concentration totale puisque l'on est amené à penser que leur concentration doit être nulle ou négligeable pour une concentration totale très faible.

L'accroissement d'absorption moléculaire des sels avec la

concentration dans certaines régions du spectre devrait alors être attribuée à ces anions. Dans d'autres régions où le cation est absorbant, une diminution d'absorption pourrait être due au contraire à une absorption des anions moindre que celle des cations à concentration égale en métal, si celui-ci paraît devoir être indispensable à l'existence d'une région d'absorption de l'un ou l'autre ion.

Pour expliquer la constance du coefficient moléculaire fourni par les solutions de sulfate cuivrique dans un large domaine de concentrations, tout en attribuant à ces solutions la même structure absorbante complexe qu'aux autres sels de cuivre où cette constance n'existe pas, certains auteurs ont admis que les cations et les anions cuivriques ont dans ce cas pour toute longueur d'onde une absorption égale à égale teneur en cuivre. C'est là évidemment un procédé simple, non justifié d'ailleurs, pour pouvoir admettre une structure de la solution à deux ions absorbants, lorsque les mesures d'absorption n'en font connaître que l'effet d'ensemble, le coefficient obtenu étant une fonction des coefficients d'extinction des divers ions absorbants.

Si nous appelons  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction moléculaire correspondant à une concentration totale  $\gamma$  de cuivre dans la liqueur, si nous appelons de même  $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_c$  les quantités correspondantes pour chacun des ions  $+$  et  $-$  (anion et cation) contenant du cuivre et en même quantité que précédemment dans chacun des deux, si  $\gamma_a$  et  $\gamma_c$  sont les concentrations respectives des ions prises de telle manière que  $\gamma_a + \gamma_c = \gamma$ ,

$$\text{nous aurons } \varepsilon = \frac{\varepsilon_a \gamma_a + \varepsilon_c \gamma_c}{\gamma_a + \gamma_c}.$$

Nos courbes expérimentales (fig. 9), montrent que pour une même longueur d'onde  $\varepsilon$  augmente avec  $\gamma$ . Comme le cation absorbe pratiquement peu de ce côté (voir courbe du sulfate cuivrique),  $\varepsilon_c$  est petit. Il s'ensuit, d'après la formule écrite plus haut, que l'absorption des anions ( $\varepsilon_a$ ) est très forte et augmente avec la concentration. Ce fait indiquerait

un accroissement plus rapide de  $\gamma_a$  que de  $\gamma$ , c'est-à-dire que le nombre d'anions contenant du cuivre augmente rapidement quand on accroît la concentration.

*Deuxième série.* — La figure 10 se rapporte aux études faites sur deux solutions de même concentration ( $\gamma = 4$  éq. g./litre) en sel absorbant  $\text{CuCl}_2$  mais de concentrations différentes en sel non absorbant,  $\text{NaCl}$  (pour la première  $\gamma' = 0$  éq. g./litre, pour la seconde  $\gamma' = 2,6$  éq. g./litre).

Bien que la concentration en  $\text{CuCl}_2$  soit la même pour ces deux courbes, elles ont une position assez différente : à en considérer seulement l'aspect, on jugerait que le sel indifférent « agit dans le même sens qu'un accroissement de concentration du sel absorbant. Cependant il est à remarquer qu'alors que vers les ondes courtes, l'accroissement considérables d'absorption, semblable à celui qu'on a observé pour les courbes de la figure 9, donne cette impression, on voit au contraire ici, du côté des ondes plus longues, la courbe (2) correspondant à la présence de sel marin descendre peu, mais nettement en dessous de la courbe 1, rien de tel n'ayant été observé dans les courbes de la figure 9.

Rien n'empêche de supposer, comme l'ont fait certains auteurs, que des éléments nouveaux s'introduisent alors dans le liquide, par exemple des anions d'un état d'hydratation différent et d'une absorption différente. Cette hypothèse est évidemment commode, mais elle aurait besoin d'être confirmée par des résultats concordants d'autre nature.

*Troisième série* (fig. 11). — Nous avons dit plus haut qu'une hypothèse nous avait conduit à essayer de comparer, à concentration moléculaire totale égale, des liqueurs contenant en quantités différentes du chlorure cuivrique et du chlorure de sodium. Cette hypothèse s'est montrée inexacte. Les 3 mélanges possédant des concentrations moléculaires 1, 2, 3 du premier sel et les concentrations complémentaires respectives 3, 2, 1, du second nous ont fourni les 3 courbes de la figure 11. Les courbes obtenues ainsi sont enchevêtrées ;

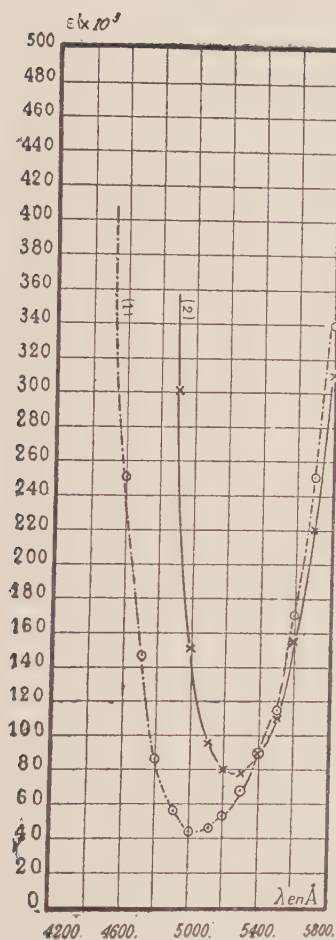


Fig. 10. — Absorption des solutions de  $\text{CuCl}_2$  de conc.  $\gamma = 4$  éq.g./litre. Influence du NaCl à saturation  $\gamma' = 2,6$  éq.g./litre.

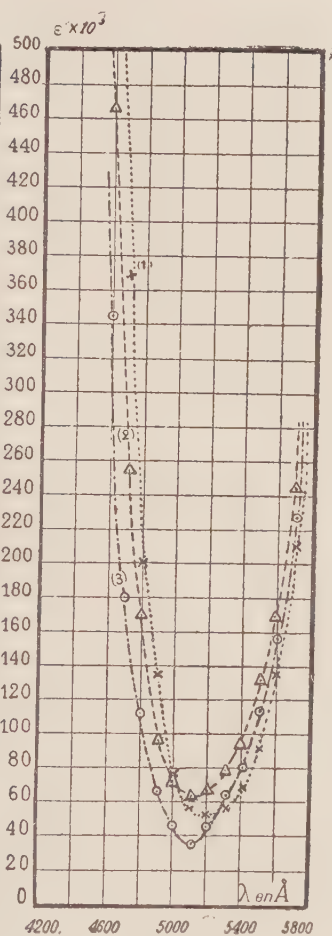


Fig. 11. — Absorption des solutions de  $\text{CuCl}_2$  de conc.  $\gamma = (1, 2, 3)$  éq.g./litre. Influence du NaCl de conc.  $\gamma' = (3, 2, 1)$  éq.g./litre pour  $\gamma + \gamma' = 4$  éq.g./litre (constant).

- (1)  $\gamma = 4$  éq.g./litre,  $\gamma' = 0$ .  
 (2)  $\gamma = 4$  éq.g./litre,  
 $\gamma' = 2,6$  éq.g./litre.

- (1)  $\gamma = 1$ ,  $\gamma' = 3$ .  
 (2)  $\gamma = 2$ ,  $\gamma' = 2$ .  
 (3)  $\gamma = 3$ ,  $\gamma' = 1$ .

vers les grandes longueurs d'onde, la plus forte absorption correspondant au mélange équimoléculaire des deux sels ; du côté des faibles longueurs d'onde, l'absorption va croissant régulièrement avec la teneur en sel marin, donc inversement à la teneur en sel absorbant, une forte action du NaCl se manifestant déjà pour cette région dans la figure 10. Il ne paraît pas possible d'interpréter ces courbes en ne supposant que l'existence de deux ions (anion et cation) contenant du cuivre.

L'augmentation d'absorption du côté des ondes courtes déterminée par l'addition de NaCl, entraîne un changement de couleur des solutions, elles virent au vert. Rappelons qu'un changement de couleur analogue dû à la présence d'un sel « indifférent » et non absorbant peut entraîner des erreurs dans l'emploi des indicateurs colorés de réaction (1).

Les résultats que nous venons de présenter nous ont fait penser — à M. Mouton et à moi — que l'on pourrait dans certains cas discerner si les espèces d'ions absorbants dans une solution de concentration variable sont de deux espèces ou d'un plus grand nombre.

Lorsque dans une solution, on suppose qu'il existe deux ions absorbants et deux seulement, au moins dans une région donnée du spectre, et que ces deux ions peuvent se transformer l'un dans l'autre sous diverses influences, les courbes d'absorption moléculaire du corps qui leur donne naissance, doivent, quand on fait varier ces influences, avoir entre elles les mêmes relations qu'ont dans les mêmes conditions les courbes de pouvoir rotatoire si les ions sont actifs. On devrait donc pour de tels mélanges d'ions absorbants pouvoir établir pour les coefficients d'extinction moléculaire des diagrammes semblables à ceux que M. Darmois emploie pour le pouvoir rotatoire dans des conditions analogues,

(1) Voir par exemple H. v. HALBAN und EBERT, *Zeitsch. f. ph., ch.*, **112**, pp. 321-358.

lorsqu'on s'adresse à des éléments optiquement actifs. Il est vrai que la précision des mesures ne semble pas, le plus souvent, encore assez grande pour qu'une telle méthode soit applicable.

Comme cas particulier, lorsque les courbes d'absorption relatives à deux mélanges se coupent en un point, — ce qui indique que pour la longueur d'onde correspondante les deux éléments (ions) ont la même absorption (indépendante de leur concentration) —, toutes les autres courbes relatives à des proportions différentes des mêmes éléments doivent se couper en un même point. C'est ce qui s'observe avec les indicateurs colorés pour lesquels un des éléments absorbants change de nature (d'acide devient, par exemple, molécule neutre) quand on fait varier la réaction (pH) de la solution à teneur totale constante en indicateur. C'est encore ce qu'observe V. Halban dans certaines régions de l'ultra-violet (où les nitrates possèdent une bande d'absorption) lorsqu'on ajoute à ces solutions dans certaines limites des sels « indifférents » et non absorbant. Cela paraît correspondre avec évidence à l'existence dans le liquide de deux éléments absorbants différents qui se substituent progressivement l'un à l'autre lorsque la concentration saline totale se modifie. Bien qu'une analyse plus complète des courbes soit alors désirable, il semble peu probable qu'un mélange plus complexe (à trois composants absorbants par exemple) donne ainsi une famille de courbes se coupant toutes en un point.

### **Absorption de la lumière par les solutions de divers tartrates de cuivre.**

L'intérêt que présenterait la connaissance de l'absorption de la lumière par les tartrates de cuivre a été exposé par M. A. Cotton dans un article paru en 1909 <sup>(1)</sup>. L'auteur avait

(1) A. COTTON. Sur le dédoublement des corps inactifs par compensation obtenus par synthèse chimique. Essais d'emploi

fait antérieurement agir de la lumière polarisée circulairement sur une solution renfermant des produits inactifs par compensation (0 g. 5 KOH + 0 gr. 5 NaOH + 1 gr. racémate de Cu dans 100 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse). Il espérait voir apparaître un pouvoir rotatoire pensant que l'action de la lumière circulaire employée devait être différente sur chacun des antipodes optiques. Il admettait que ces deux antipodes existaient dans la solution au moins partiellement à l'état de mélange et non de combinaison et de sorte que l'un serait détruit plutôt que l'autre.

Le résultat avait été négatif comme d'ailleurs tous ceux qu'avaient obtenus les chercheurs qui avaient essayé par d'autres procédés de résoudre la question de la synthèse asymétrique et celle de l'origine des corps actifs dans la nature. M. Byk <sup>(1)</sup> avait indiqué, après ces essais qu'à son avis l'emploi de la lumière polarisée circulairement, tel qu'il avait été fait par M. Cotton, devrait nécessairement réussir, mais qu'il faudrait utiliser un polarimètre plus sensible. Il supposait en outre que le maximum d'absorption des rayons circulaires droit et gauche n'est pas à la même place du spectre dans une solution dichroïque de tartrate.

M. Cotton, au contraire, considérait que la preuve n'était pas faite « qu'un faisceau de lumière circulaire devait décomposer avec une inégale intensité le tartrate droit et le tartrate gauche de cuivre, lorsque ces deux liquides sont mélangés et non pas placés dans deux cuves séparées ». Il indiquait qu'il fallait faire de nouvelles études pour répondre à la question proposée et éclaircir la question de la synthèse asymétrique.

de la lumière polarisée circulairement. *J. de Chimie Physique*, t. VII, n<sup>o</sup> 2 (1909), pp. 81-96.

(1) M. Byk. Zur Frage der Spaltbarkeit von Racemverbindungen durch Zirkularpolarisiertes Licht. Ein Beitrag zur primären Entstehung optisch aktiver Substanz. *Zeitschrift. f. ph. Chemie*, t. XLIX, p. 841 (1904).

Il fallait, en outre, d'après lui, faire au préalable des mesures avec les diverses radiations du spectre et faire porter de préférence des recherches sur des corps sensibles à la lumière et présentant un fort dichroïsme circulaire.

De pareils travaux ont été effectués, il n'y a pas longtemps, à Heidelberg par Werner Kuhn et Braun <sup>(1)</sup> en collaboration avec K. Freundler suivant le procédé employé jadis par M. A. Cotton. Le corps utilisé a été l'éther éthyli-

que de l'acide  $\alpha$  bromopropionique  $\text{CH}_3 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}} - \text{COOC}^2\text{H}_5$ .

On prenait le corps inactif par compensation en solution alcoolique. La longueur d'onde de la lumière polarisée circulairement était  $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ . Ils ont constaté que les solutions exposées aux rayons droits devenaient dextrogyres et celles exposées aux rayons gauches lévogyres. La différence des rotations, quoique très petite ( $0^{\circ}1$ ), n'est pas douteuse. Ce résultat paraît donc être le premier succès de la synthèse asymétrique. Dans ces expériences l'apparition du pouvoir rotatoire résulte bien de l'effet de l'action de la lumière sur les molécules elles-mêmes <sup>(2)</sup>.

(1) WERNER KUHN et E. BRAUN. *Die Naturwissenschaften*, 17, 5 avril 1929, p. 227.

(2) Ce n'est pas cette action sur les molécules elles-mêmes que l'on avait constatée en effet dans les expériences de Zocher et Coper [*Zeitschrift f. ph. ch.*, 132 (1928), p. 313] sur une certaine préparation photographique exposée à de la lumière polarisée circulairement. Rappelons qu'à la suite des expériences de WERGERT [*Sitzungsberichte der deuts. phys. Gesell.* 1919, p. 479, 615 et 623; *Annalen der Physik* 1920, p. 681, *Zeitschrift f. ph. ch.*, 4, 1929, p. 83] sur des plaques exposées à de la lumière polarisée circulairement, expériences qu'il est facile de répéter [A. COTTON, *C. R.*, 189 (1929), p. 599; L. RICHARD, *Rev. d'optique*, 7 (1928), p. 477], Zocher et Coper avaient réussi, en employant un procédé de préparation spéciale, à donner à des couches de photochlorure un pouvoir rotatoire et un dichroïsme circulaire appréciable sous l'action de la lumière circulaire. L. Richard

Si les expériences de Werner Kuhn et Braun ne conduisaient cependant qu'à observer de petites rotations, M. Cotton se demandait si, pour obtenir plus nettement la séparation cherchée, il ne fallait pas utiliser un mélange inactif par compensation où les deux corps symétriques se trouveraient isolément à côté l'un de l'autre en quantité suffisante, au lieu de constituer un racémique qui pourrait être peu dissocié.

Beaucoup de chercheurs admettent qu'en solution un composé racémique se dissocie complètement en ses composants droit et gauche. M. A. Cotton <sup>(1)</sup> avait émis l'opinion qu'il y a des cas où la dissociation n'est que partielle. Il donnait comme exemple les solutions alcalines des tartrates de cuivre : quand on mélange à volumes égaux deux solutions d'égale concentration, l'une de tartrate de cuivre droit, l'autre de tartrate de cuivre gauche, on voit apparaître une couleur différente de celle des deux solutions qu'on mélange. Il interprétait le fait en admettant qu'il se formait dans ces conditions des molécules du racémate qui pourrait d'ailleurs coexister avec des molécules des tartrates. On serait donc autorisé à conclure que, inversement, la solution qu'on peut faire avec du racémate cristallisé, pourrait être, elle aussi, dissociée, mais partiellement.

S'il en est ainsi, si le degré de dissociation d'un corps racémique joue un rôle dans la facilité avec laquelle la lumière circulaire peut détruire l'un des antipodes, il devient intéressant de chercher par des mesures d'absorption, pour plusieurs radiations, quelle est la concentration pour laquelle la dissociation est la plus grande.

avait répété aussi cette expérience, mais elle ne résout pas, comme l'avait indiqué M. Cotton [*C. R.*, 189 (1929)], le problème de la synthèse asymétrique.

(1) A. COTTON, Sur la synthèse asymétrique et sur l'existence en solution des composés racémiques. *C. R.* 189 (1929), p. 1211. *Annales de Physique*, 13 (1930), p. 454.

M. A. Cotton conservait encore de petites quantités des tartrates qu'il avait employés dans ses expériences anciennes. Il a bien voulu me les confier et j'ai mesuré leur absorption par voie photoélectrique : telle est l'origine des recherches dont je vais parler maintenant.

Je donnerai ici les résultats obtenus pour une concentration constante avec les diverses solutions de tartrates et pour deux concentrations seulement avec les solutions de racémate : je voudrais simplement indiquer ici dans quel sens s'exerce l'influence de la concentration pour les solutions de racémate.

Quant aux résultats que j'ai obtenus en étudiant la variation de l'absorption avec la concentration je me propose de les exposer ultérieurement.

\*  
\* \*

Le problème de l'absorption des solutions de tartrates s'est montré fort délicat par suite de l'instabilité de ces liquides. J'ai dû faire des essais minutieux et souvent répétés avant d'aboutir à un résultat sûr. Je me suis bientôt aperçu que pour étudier la dissociation du racémate en ses deux antipodes au moyen de la variation de son absorption il était nécessaire au préalable d'obtenir des valeurs sûres pour l'absorption des solutions des tartrates droit et gauche eux-mêmes, avant d'étudier leur mélange.

Les expériences que j'ai faites sur les divers tartrates de cuivre peuvent être groupées en trois séries, suivant les produits employés :

1<sup>re</sup> série : produits de préparation ancienne ;

2<sup>e</sup> série : produits du commerce recristallisés ;

3<sup>e</sup> série, produits du commerce (de la 2<sup>e</sup> série), purifiés par double recristallisation et par triage de cristaux.

*Première série.* — Les produits tartrates droit de cuivre, tartrate gauche de cuivre et racémate de cuivre —

avaient été préparés autrefois par M. Cotton en mélangeant deux solutions, l'une d'acétate de cuivre, l'autre d'acide tartrique (droit, gauche ou racémique). Parmi les liquides qu'il avait étudiés il y en avait un qui avait été préparé avec un cristal gauche de tartrate double préparé par Pasteur lui-même par son procédé du triage des cristaux : c'était là une garantie de pureté.

Malgré les petites quantités dont je disposais de ces substances très pures, j'ai pu faire des mesures de pouvoir rotatoire et d'absorption sur des solutions contenant 2 gr. de substance dans 100 cm<sup>3</sup> de solution alcaline (nous dirons que leur concentration  $c$  est 0,02).

Les solutions s'altéraient assez rapidement, quoique tenues à l'abri de la lumière du jour. Pour cette raison je ne les préparais que juste quelques instants avant de procéder aux mesures. Cette altération conduit à la formation d'un précipité. Le liquide clair qui surnage ensuite, et qui est lui aussi dichroïque est celui qui a été surtout étudié par M. Cotton.

Je faisais immédiatement avant et après les mesures d'absorption des mesures de pouvoir rotatoire. Les unes et les autres de ces mesures ont été effectuées à la température d'environ 18° C. Voici les valeurs obtenues pour l'angle  $\alpha$  de rotation avec les raies jaune ( $5780 \text{ \AA}$ ), verte ( $5460 \text{ \AA}$ ) et bleu-indigo ( $4358 \text{ \AA}$ ) du mercure, pour les deux antipodes optiques et pour une épaisseur de 1 cm. 492 de la cuve.

TABLEAU XII

| Solution de                            | $\lambda$ | $\alpha$ avant | $\alpha$ après |
|----------------------------------------|-----------|----------------|----------------|
| Tartrate<br>de Cu droit<br>$c = 0,02$  | 5780      | + 3°,06        | + 3°,09        |
|                                        | 5460      | + 3°,49        | + 3°,51        |
|                                        | 4359      | + 3°,03        | + 3°,02        |
| Tartrate<br>de Cu gauche<br>$c = 0,02$ | 5780      | — 3°,05        | — 3°,04        |
|                                        | 5460      | — 3°,50        | — 3°,45        |
|                                        | 4359      | — 3°,01        | — 3°,06        |

Tableau XII. Produits anciens.

Le mélange à volumes égaux de ces deux solutions actives, ainsi que la solution de racémate ont été trouvés complètement inactifs.

Les écarts des valeurs de la rotation ne dépassent pas 1 0/0, aussi bien avant qu'après la mesure de l'absorption. Ils sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, l'appareil utilise ayant été un analyseur à pénombre de Lippich <sup>(1)</sup>.

On peut donc conclure d'abord que les antipodes étaient purs, en suite que pendant la mesure de l'absorption, il ne se sont pratiquement pas altérés.

Les mesures d'absorption ont fourni les valeurs suivantes, pour la raie verte du mercure <sup>(2)</sup>  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ .

<sup>(1)</sup> Voir G. BRUHAT, *Traité de Polarimétrie*, pp. 77 et 175.

<sup>(2)</sup> Des mesures faites d'abord sans avoir éliminé la lumière diffusée assez abondante, même avec un arc à vapeur de mercure avaient fourni des valeurs très différentes des valeurs ici publiées. Voir T. D. GHEORGHIU, *C. R.*, **189**, p. 1260 (1929); leur signification reste pourtant la même : les antipodes absorbent identiquement, leur mélange absorbe beaucoup plus.

TABLEAU XIII

| Solution de                            | Concentration | $d$ | $l_1$ | $\frac{l_1}{l_2} = \frac{I_1}{I_2}$ | $\Delta = \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_2}$ |
|----------------------------------------|---------------|-----|-------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| Tartrate de Cu droit                   | $c = 0,02$    | 100 | 55    | 7,272                               | 0,862                                      |
| Tartrate de Cu gauche                  | $c = 0,02$    | 100 | 54    | 7,407                               | 0,870                                      |
| Mélange des deux solutions précédentes | $c = 0,02$    | 100 | 14    | 28,591                              | 1,456                                      |
| Racémate de cuivre                     | $c = 0,02$    | 100 | 54    | 7,407                               | 0,870                                      |
|                                        | $c = 0,014$   | 400 | 79    | 5,063                               | 0,704                                      |

Tableau XIII. Absorption de la raie verte du mercure ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ) par des solutions de tartrate et de racémate de cuivre.

Les valeurs  $l_1$  et  $l_2$  sont obtenues, la première  $l_1$ , la lumière étant transmise par les fenêtres de la cuve collées au moyen d'une goutte de solution, la seconde  $l_2$ , la lumière étant transmise par la cuve d'épaisseur  $d = 1 \text{ cm. } 492$ , fermée par les mêmes fenêtres et remplie de solution. Ce procédé dispense de toute correction, comme on le sait, et vu la faible épaisseur  $e$  de la couche qui sert à coller les fenêtres permet aussi de prendre à la place de l'épaisseur réelle  $1,492 - e$ , la valeur très peu différente  $1,492$ .

En relevant  $l_1$  aussi par l'emploi de la même cuve remplie de solvant non absorbant (potasse à 2 o/o) la différence trouvée entre les valeurs de  $l_1$  a été insignifiante. Les précautions contre l'évaporation ont été prises ici, comme à l'occasion de l'étude des chlorures.

On constate que les solutions droite et gauche, faites à la même concentration ( $C = 0,02$ ) présentent pratiquement la même opacité : pour la droite  $\frac{l_1}{l_2} = 7,272$  et pour la gauche

$\frac{I_1}{I_2} = 7,407$ . L'écart entre ces valeurs est un peu plus grand que 1 0/0, mais reste dans les limites des erreurs expérimentales.

Le mélange à volumes égaux des deux solutions droite et gauche précédentes présente par contre une opacité (28,591) beaucoup plus grande que celle de chacune d'elles.

La solution de racémate faite en prenant la même concentration  $c = 0,02$ , que les précédentes, comme si les compositions des sels étaient les mêmes, absorbe pratiquement la lumière verte comme les tartrates, mais beaucoup moins que le mélange.

*Deuxième série.* — Dans cette deuxième série j'ai fait sur des produits que j'avais préparés moi-même des mesures d'absorption non plus pour une seule radiation mais dans l'étendue du spectre visible (entre 4 200 Å et 5 700 Å). J'ai préparé ces produits en partant de solutions équimoléculaires d'acide tartrique ou d'acide racémique et d'acétate de cuivre (tous les produits étaient « purs pour analyses, l'acide tartrique était un produit « Codex 1922 », de la maison Poulens frères, à Paris).

Les mesures d'absorption et de pouvoir rotatoire faites sur les deux tartrates de cuivre antipodes, préparés avec les acides tartriques correspondants, purifiés par deux recristallisations dans de l'eau bidistillée, ont montré que cette purification par simple recristallisation des acides était insuffisante. Les solutions aqueuses à une très forte concentration (40 0/0, l'acide tartrique ayant un faible pouvoir rotatoire <sup>(1)</sup>) des acides antipodes, examinés au polarimètre sous une épaisseur de 1 cm. 492, à la température  $t = 18^\circ$  C. avec la raie verte du mercure, ont donné des différences de 2 0/0. Les solutions alcalines des sels de cuivre préparés avec ces acides ont donné, dans les mêmes conditions, pour une concentration  $c = 0,02$ , des différences encore plus grandes.

(1) Voir *Constantes Physiques*.

Je trouve donc inutile de donner ici le résultat des mesures d'absorption effectuées sur ces solutions.

*Troisième série.* — Je donne seulement les résultats obtenus avec les tartrates et le racémate de cuivre plus purs que j'ai préparés en suite. Ces tartrates de cuivre ont été préparés en partant de cristaux d'acide tartrique droit ou gauche ne présentant pas de défauts et permettant de distinguer leurs éléments de symétrie. Les cristaux étaient obtenus après plusieurs recristallisations lentes (chacune durait plus d'un mois); ils étaient de dimensions assez grandes (1 cm. environ) pour permettre un triage facile. L'acide racémique avait aussi été purifié par plusieurs recristallisations lentes et on n'avait utilisé que les cristaux sans défauts.

L'examen polarimétrique fait avant et après les mesures d'absorption sur les sels de cuivre correspondants ont donné pour les raies 5 780, 5 460 et 4 358 du mercure, pour l'épaisseur 1 492 cm. et la température  $t = 18^{\circ}\text{C.}$ , les rotations suivantes :

TABLEAU XIV

| Solution de                            | $\lambda$ | $\alpha$ avant | $\alpha$ après |
|----------------------------------------|-----------|----------------|----------------|
| Tartrate<br>de Cu droit<br>$c = 0,02$  | 5 780     | + 3°,04        | + 3°,02        |
|                                        | 5 460     | + 3°,42        | + 3°,40        |
|                                        | 4 358     | + 2°,98        | + 3°,00        |
| Tartrate<br>de Cu gauche<br>$c = 0,02$ | 5 780     | — 3°,03        | — 3°,05        |
|                                        | 5 460     | — 3°,44        | — 3°,41        |
|                                        | 4 358     | — 3°,01        | — 3°,01        |

Tableau XIV. Pouvoir rotatoire des Tartrates de Cu, épaisseur 1,492 cm., conc. = 0,02, température  $t = 18^{\circ}\text{C.}$

Le mélange à volumes égaux des deux solutions actives précédentes ainsi que celle de racémate de cuivre ont été trouvées complètement inactives.

Les différences ( $< 0,01$ ) entre les rotations droite et gauche restent dans les limites des erreurs expérimentales. On voit aussi que, pendant la mesure d'absorption la rotation n'a pas changé.

Le contrôle polarimétrique était fait avant et après chaque mesure d'absorption et lorsqu'on constatait un changement la solution était rejetée et les mesures d'absorption refaites.

Les résultats de cette troisième série de mesures sont représentés sur les figures 12, 13, 14 et 15. La courbe (D-G) de la figure 12 se rapporte aux deux solutions de tartrates droits (points marqués par des croix) et gauche (points marqués par des ronds). L'identité des valeurs absolues est satisfaisante et l'on voit que le minimum d'absorption pour l'une et l'autre de ces solutions est voisin de  $4\ 600\ \text{\AA}$ .

Si on mélange alors les deux solutions précédentes on obtient la courbe M de la figure 12. Les deux courbes M et D (ou G) s'écartent nettement l'une de l'autre : le mélange a cette fois son minimum d'absorption dans la région  $4\ 400\ \text{\AA}$  et il absorbe certainement plus les radiations peu réfrangibles du spectre que les solutions de tartrates. Cela explique que la teinte vire nettement vers le bleu quand on fait le mélange.

Cette expérience montre à elle seule qu'il ne peut y avoir coexistence des deux antipodes sans qu'ils réagissent l'un sur l'autre. Ceux qui admettent qu'un racémate se dédouble

(1) WURTZ, vol. VII, 2<sup>e</sup> suppl., p. 668 donne pour le tartrate de cuivre la formule :  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{Cu} + 8\text{H}^2\text{O}$ , d'après CANTONI et ZACHODER, *Bull. Soc. Chim*, **33**, 750, 1905; WURTZ, vol. III, p. 228 donne pour le racémate de cuivre préparé par les solutions d'acétate de cuivre et d'acide racémique la formule :  $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^{12}\text{Cu}^2 + 11\frac{1}{2}\text{O}$ , d'après FRESSENIUS, *Ann. des Chimie und Pharm.*, XLI, p. 1 et LIII, p. 230.

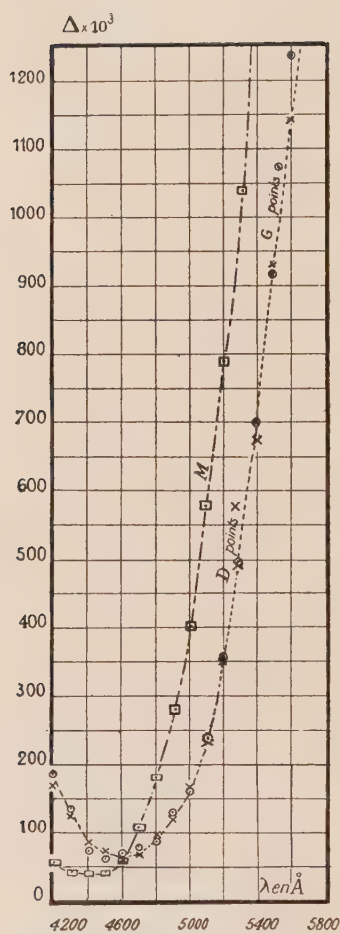


Fig. 12. — M, mélange des deux solutions de tartrate de cuivre droit et gauche,  $c = 0,02$ .

D, solution de tartrate de cuivre droit,  $c = 0,02$ .

G, solution de tartrate de cuivre gauche,  $c = 0,02$ .

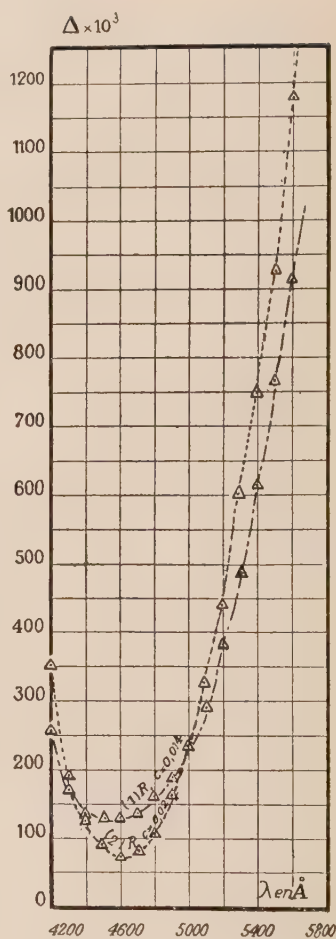


Fig. 13 — (1) Solution de racémate de cuivre, conc. = 0,02.

(2) Solution de racémate de cuivre, conc. = 0,02.

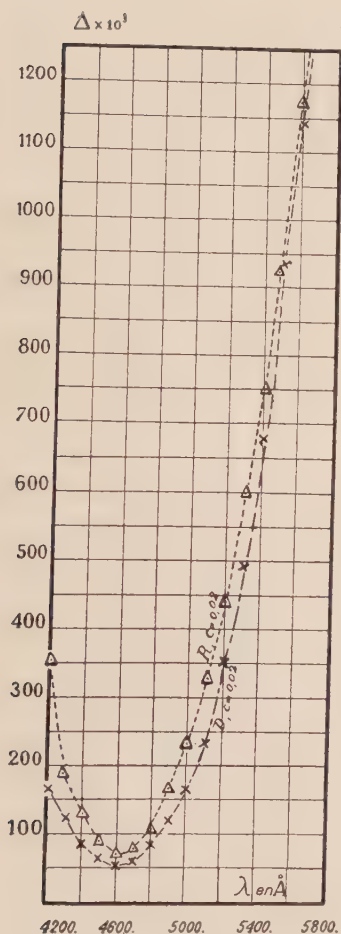


Fig. 14. — R, solution de racémate de cuivre, conc. = 0,02.

D, solution de tartrate de cuivre, conc. = 0,02.

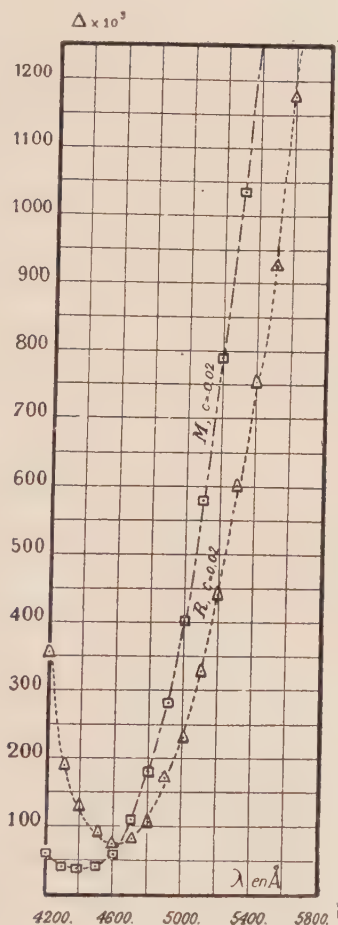


Fig. 15. — M, mélange des deux solutions de tartrate de cuivre droit et gauche, conc. = 0,02.

R, solution de racémate de cuivre, conc. = 0,02.

toujours complètement en solution et qu'on a dans le liquide simplement le mélange des deux antipodes ne peuvent pas

expliquer ce changement du spectre d'absorption. Sur ce point l'objection de M. Cotton à cette assertion subsiste donc : les deux tartrates réagissent l'un sur l'autre lors du mélange. Mais en quoi consiste cette réaction ? Peut-on admettre avec M. Cotton qu'il y a dans le liquide à la fois les deux tartrates et le racémate non modifié ? Pour le voir j'ai étudié l'absorption des solutions de racémate de cuivre. J'en ai pris d'abord une concentration égale à celle de tartrate, renfermant 2 g. de racémate de cuivre cristallisé dans 100 cm<sup>3</sup> de la même liqueur alcaline (solution aqueuse de KOH à 0,02). Comme les sels renferment de l'eau j'ai calculé d'abord comment il fallait modifier cette concentration pour que les solutions renferment dans le même volume la même masse de cuivre.

En prenant dans le *Dictionnaire* de Wurtz<sup>(1)</sup> les formules des sels employés, j'avais calculé que pour réaliser cette condition il fallait prendre une solution de concentration  $C = 0,014$ .

La figure 13 donne les deux courbes (R) correspondant à ces concentrations  $c = 0,02$  et  $c = 0,014$ . Ces courbes se coupent, ce qui prouve que la loi de Beer n'est pas applicable aux solutions de racémate, mais il faut remarquer que ces deux courbes ont leur minimum d'absorption peu éloigné de 4 600 Å, c'est-à-dire du minimum observé pour les solutions de tartrates. Si donc la solution de racémate de cuivre était partiellement dédoublée en ces antipodes et qu'on obtienne précisément, ce racémate incomplètement dédoublé en faisant le mélange on devrait trouver que le minimum reste alors à la même place du spectre. La réaction que supposait M. Cotton n'est donc pas celle qui se produit en réalité.

Je me suis aperçu depuis (alors que mes mesures étaient terminées) d'une erreur dans la teneur en eau que j'avais

(1) GABIANO, *C. R.*, 184 (1927), p. 1060.

admise d'après le *Dictionnaire* de Wurtz. Je dirai immédiatement que la conclusion précédente subsiste quand même, parce que la concentration que j'aurais dû prendre pour le racémate, afin qu'il y ait la même masse de cuivre pour les solutions de tartrates et de racémate, *s'écarte beaucoup moins que je ne le pensais* de la concentration  $C = 0,02$  que j'avais essayée la première pour la solution de racémate, en négligeant complètement la présence de l'eau, c'est-à-dire en traitant le racémate et les tartrates de cuivre comme des sels anhydres.

La formule qu'il faut admettre maintenant pour les tartrates n'est pas celle que j'avais utilisée, elle est  $C^4O^4O^6Cu + 3H^2O$  (1).

J'ai vérifié cette formule en calcinant une certaine masse du tartrate de cuivre bien desséché que j'employais. J'ai trouvé que le rapport entre la masse du tartrate et celle du résidu était 3,31, voisine de la valeur calculée d'après la formule admise par Gabiano (1) (3,33).

En opérant de même pour le racémate qui m'a servi, j'ai trouvé que le rapport entre une certaine masse de racémate et celle du résidu d'oxyde cuivrique était 3,45, très différent du rapport calculé en admettant la formule de Wurtz pour ce corps. Le rapport  $\frac{3,45}{3,31}$  est égal à 1,04 environ. Il aurait donc fallu, pour rendre les solutions de tartrates et de racémate employées exactement comparables, prendre une solution un peu plus riche en racémate de cuivre, sa concentration aurait dû être non 0,02 mais  $0,02 \times 1,04 = 0,0208$ .

J'ai fait malheureusement cette constatation quand mes appareils étaient déjà démontés et je n'ai pu — comme il aurait été souhaitable — faire de nouvelles mesures, pour la concentration 0,0208 ainsi calculée. Mais comme cette concentration s'écarte fort peu de 0,02 (c'est-à-dire qu'il y a en fait

(1) GABIANO, *C. R.*, 184 (1927), p. 1060.

presque la même proportion d'eau dans les deux composés, tartrates et racémate), je peux me contenter de comparer les courbes relatives à la concentration  $C = 0,02$  <sup>(1)</sup>.

Cette comparaison est donnée dans les figures 14 et 15. On peut comparer ainsi les courbes d'absorption (R) du racémate de cuivre, d'une part avec celle D de la solution de tartrate, d'autre part avec celle M du mélange, les proportions de cuivre étant *sensiblement* les mêmes, dans les deux cas. Le seul examen de ces figures montre aussitôt que lorsqu'on mélange les deux tartrates de signe inverse, ce n'est pas simplement du racémate qui se forme, il est probable que, lorsqu'on mélange ces deux antipodes il se forme des anions complexes renfermant du cuivre, comme cela arrive en somme pour les autres sels de cuivre étudiés dans ce travail <sup>(2)</sup>.

(<sup>1</sup>) L'extrapolation à partir de la concentration 0,02 par application de la loi de Beer ne serait pas justifiée, puisque cette loi ne s'applique pas ici. Comme M. Darmon me l'a fait remarquer, le fait que les deux courbes (R) de la figure 13 (racémate) se coupent, montre qu'il n'y a pas une seule sorte de molécules en solution, il y en a au moins deux sortes.

(<sup>2</sup>) Il est possible cependant que pour une concentration convenable, probablement très faible, le mélange des deux solutions actives de tartrate de cuivre et la solution de racémate de cuivre contiennent les mêmes sortes de molécules, comme cela paraît se passer avec l'acide tartrique et l'acide racémique (STEWART, *Journ. Chem. Soc.*, **91**, 199, c, 1907, I, p. 1181 et pp. 1537-1543; c. 1907. II, p. 1606 et *Proc. Chem. Soc.*, **23**, p. 197).

---

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Après avoir rappelé les propriétés des cellules photoélectriques et diverses méthodes qui ont pour but de rendre possible l'emploi de ces appareils à des mesures précises, j'ai décrit un dispositif à cellules permettant de contrôler pendant les mesures, l'énergie du rayonnement employé.

Les nombreuses difficultés venant de l'évolution des cellules, du choix des grandes résistances, de l'instabilité des sources, de la lumière diffusée et de l'emploi des électromètres ont été exposées, ainsi que les mesures prises afin de réduire au minimum leur influence. Des essais de contrôle ont été faits afin de vérifier les divers appareils qui composent le dispositif et spécialement les cellules, pour lesquelles on a pu observer la proportionnalité du courant photoélectrique au rayonnement excitateur pour le domaine spectral et les intensités employés. La variation du flux lumineux dans les essais des cellules a été obtenue soit par des affaiblisseurs sélectifs : solutions absorbantes, etc., soit par des affaiblisseurs neutres : coin photométrique pour lequel on connaissait la loi de variation de la densité optique, nicols, ou grilles employés avec de la lumière totale ou avec de la lumière monochromatique. L'emploi des nicols a permis d'essayer de vérifier la loi de Malus, afin de pouvoir appliquer les cellules à la polarimétrie. D'autre part des mesures de contrôle sur des solutions colorées, de pouvoir absorbant connu, nous ont permis de préciser les conditions à remplir pour pouvoir vérifier avec les mêmes appareils les lois de Beer et de Lambert : il s'agit avant tout de la nécessité d'employer des faisceaux de composition spectrale simple

et d'éloigner par là toute lumière diffusée de longueur d'onde nettement différente qui est souvent particulièrement gênante.

En distinguant la précision des mesures d'avec la fidélité des résultats, on a montré que la première pouvait être obtenue pour une composition spectrale bien définie de la lumière employée avec une erreur relative voisine de 0,2 o/o tandis que la seconde pouvait, sous l'influence de la quantité variable inconnue de lumière diffusé, devenir très incertaine.

L'emploi de filtres — solutions colorées ou verres colorés d'épaisseur convenable — a permis de réduire les effets de la lumière diffusée et d'obtenir des résultats stables. Divers procédés de mesure ont été expérimentés et discutés; un calcul de correction pour chaque cas a été développé, ainsi que le calcul d'erreurs.

L'étude des solutions de sulfate cuivrique, solutions très stables au point de vue optique et dont le pouvoir absorbant avait été souvent mesuré, nous a servi à étendre le contrôle de notre spectrophotomètre à tout le domaine spectral auquel nos cellules réagissent. Non seulement les résultats obtenus sont d'accord avec ceux qu'avaient fournis d'autres méthodes, mais la loi des concentrations (Beer) et celle des épaisseurs (Lambert) ont été complètement vérifiés.

La courbe des coefficients d'extinction moléculaire des solutions de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  nous était nécessaire, comme indicatrice de l'existence en solution d'ions, conservant à toute concentration le même pouvoir absorbant, donc probablement la même constitution.

Dans l'étude des solutions de  $\text{CuCl}_2$  et des tartrates de cuivre qui a suivi, je me suis constamment rapporté à la courbe du  $\text{SO}_4\text{Cu}$ , afin d'appuyer les raisonnements destinés à expliquer les résultats obtenus.

Tout écart avec la courbe du  $\text{SO}_4\text{Cu}$  pour une solution d'un sel cuivrique permet donc de supposer l'apparition

d'ions nouveaux, c'est dans cet esprit que sont analysés les résultats obtenus.

Pour les chlorures, on trouve que cet écart avec la loi de Beer montrerait que des autocomplexes et des cations hydratés prennent naissance ; leur constitution et leur nombre varieraient tantôt avec la concentration du sel unique absorbant ( $\text{CuCl}_2$ ), tantôt aussi avec celle d'un corps indifférent (non absorbant) présent en solution. La variation observée paraît être due au changement du nombre d'anions contenant du cuivre et de celui des cations hydratés.

La grande difficulté de l'étude des tartrates vient de l'instabilité de leurs solutions. Cette difficulté s'ajoute à celles que j'ai déjà énumérées et dont la plupart sont propres à la méthode photoélectrique. On a trouvé que pour la concentration  $c = 0,02$  les solutions alcalines des deux antipodes présentent la même absorption, tandis que leur mélange à volumes égaux présente une absorption différente. Le racémate de cuivre de même conc.  $C = 0,002$  en solution alcaline absorbe différemment, mais la position du minimum d'absorption est presque la même que pour les solutions de tartrate. Cette position étant différente pour le mélange on conclut que ce dernier doit certainement renfermer aussi des molécules ou des ions autres que ceux de tartrate ou de racémate.

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Déformation des ions lors de la combinaison.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 Novembre 1932.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris :*

S. CHARLÉTY.



